

N° d'enregistrement au C. N. R. S.
A. O. 4900

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

YVES MEYER

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

Contribution à l'étude des états triplets supérieurs
des hydrocarbures aromatiques

Soutenue le 21 Octobre 1970 devant la Commission d'Examen

Président : M. G. MAYER

Examineurs : MM. R. LEFEBVRE

S. LEACH

F. TEISSIER du CROS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551501_0026

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

YVES MEYER

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

**Contribution à l'étude des états triplets supérieurs
des hydrocarbures aromatiques**

Soutenue le 21 Octobre 1970 devant la Commission d'Examen

Président : M. G. MAYER

Examineurs : MM. R. LEFEBVRE

S. LEACH

F. TEISSIER du CROS

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ES SCIENCES PHYSIQUES

Présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

par

YVES MEYER

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

Contribution à l'étude des états triplés superfluides
des hydrocarbures aromatiques



Reçue le 21 octobre 1952 devant la Commission d'Examen

Président : M. G. MEYER

Examinateurs : MM. R. LUTHERY

S. LEACH

P. THIESSER de GROZ

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ETATS TRIPLETS
SUPERIEURS DES HYDROCARBURES AROMATIQUES.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. Evolution des connaissances sur les états excités triplets des molécules organiques	
1) Travaux expérimentaux	4
2) Calculs théoriques	13
CHAPITRE II. Détermination expérimentale des états excités par absorption triplet-triplet	
1) Méthodes	34
2) Description des montages	47
3) Produits utilisés	54
4) Résultats	
a) Dépopulation de l'état fonda- mental	56
b) Critère de différenciation des transitions TT	58
c) Naphtalène et dérivés	59
d) Anthracène et dérivés	71
e) Tétracène	81
f) Biphényle	88
g) Benzène et dérivés	92
CHAPITRE III. Préviation théorique de l'énergie des états électroniques triplets et des transitions optiques.	
1) Rappel de la méthode Pariser-Parr-Pople et application aux triplets	98

2) Détermination des configurations excitées	114
3) Choix de l'interaction de configurations	120
- Calculs préliminaires avec le naphthalène	123
- Cas du benzène	129
4) Résultats des calculs	133

CHAPITRE IV. Attributions et discussions.

A) Polyacènes	140
B) Biphényle	154
C) Benzène	158

CONCLUSION	165
------------	-----

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE I : Liste des articles sur l'absorption TT classés par molécule.

INTRODUCTION

La plupart des espèces moléculaires stables possèdent un nombre pair d'électrons et l'état électronique le plus stable est un singulet. Parmi les états excités singulets, triplets, quintuplets etc... envisageables, le plus souvent seuls deux états moléculaires peuvent être directement observés et étudiés en milieu condensé, en raison de leur durée de vie plus grande. Ce sont les états singulet excité S_1 et triplet T_1 d'énergie la plus faible. La désactivation non radiative est, en général, plus rapide qu'aucune interaction physique permettant d'acquérir des renseignements sur les états S_i , T_j ou Q_k autres que S_1 et T_1 . Par contre, la position énergétique des S_i et T_j peut être, dans certains cas, déterminée par absorption. Plusieurs indications expérimentales conduisent à des temps de relaxation non radiative de l'ordre de 10^{-12} s, ce qui correspond à une incertitude sur l'énergie des niveaux excités de l'ordre de 5cm^{-1} . Même en supposant que ce déclin puisse être de 1 ou 2 ordres de grandeur plus bref pour les états très excités (plus de 5 eV par exemple au-dessus du fondamental), des bandes de 500cm^{-1} de large pourraient encore être parfaitement localisables dans les $40\,000\text{cm}^{-1}$ du spectre "optique" ($2\,000$ à $10\,000\text{Å}$) que nous considérons ici.

Les progrès récents des lasers déclenchés et à verrouillage de mode, fournissant des impulsions lumineuses de l'ordre de 10^{-8} et 10^{-11} s, laissent espérer que l'étude de l'absorption à partir de l'état S_1 permettra de mettre en évidence les états singulets de symétrie "gerade" des molécules à centre de symétrie, états peu accessibles par transition monophotonique à partir de l'état S_0 , totalement symétrique. Par contre, l'étude optique des états triplets supérieurs ne peut actuellement se faire que par transition à partir du triplet T_1 ou, à partir du singulet fondamental, avec une probabilité beaucoup plus faible par rapport à une transition permise : 10^{10} fois pour un $T_{\pi\pi}$, 10^7 pour $T_{n\pi}$.

Bien que des concentrations élevées de molécules triplet puissent être assez facilement obtenues dans certains cas, avec des excitations par lampe à éclair, aucun spectre complet de 2 000 à 10 000 Å n'existait avant ce travail et la spectroscopie d'absorption triplet souffrait d'un net retard par rapport aux connaissances sur les états singulets. Quant aux états quintuplets correspondant aux configurations au moins di-excitées par rapport à l'état à couches complètes S_0 , et dont les énergies sont probablement plus élevées que S_1 ou T_1 , aucune indication expérimentale de leur formation n'a été jusqu'ici rapportée.

Le présent travail sera centré sur l'étude des états triplets supérieurs par spectroscopie optique d'absorption. Les composés aromatiques, outre leur intérêt historique, offrent une série de molécules homologues qui se prêtent bien à l'étude tant théorique qu'expérimentale. Du point de vue théorique, la possibilité de séparer les électrons en deux catégories, π et σ , a trouvé sa justification (et ses limites) dans l'interprétation des spectres complets d'absorption singulet. Ce procédé mérite donc d'être également testé pour les triplets. La symétrie élevée de ces molécules permet, en réduisant l'ordre des matrices, de pousser assez loin les calculs numériques. Du point de vue expérimental, l'absence de vibrations de faible fréquence permet l'observation de progressions vibrationnelles souvent très nettes. Ces composés sont le plus souvent fluorescents et phosphorescents, ce qui fixe avec certitude l'énergie des niveaux de résonance. Enfin, les spectres de ces hydrocarbures alternants sont relativement peu sensibles à l'action des solvants, fournissant ainsi une approximation suffisante de la molécule isolée.

Deux types de transitions triplet (TT) présentent un intérêt particulier :

- les transitions TT permises. Elles peuvent, en général, être parfaitement reconnues expérimentalement par leur intensité, énergie et polarisation, et par conséquent servir de point de repère pour la confrontation avec les théories existantes qui permettent de prévoir ces trois caractéristiques.

- les transitions TT de moindre énergie, qui se trouvent être interdites par une ou deux règles de sélection. Les niveaux auxquels elles aboutissent jouent probablement un rôle important dans la relaxation non radiative du singulet S_1 , processus complexe et fondamental de la photophysique des milieux condensés.

Ce qui était connu au début de ce travail sur les triplets supérieurs est contenu dans quelques dizaines d'articles. L'histoire de la découverte du triplet inférieur se confond pendant longtemps avec celle des luminescences moléculaires. Comme cela ne semble pas avoir été encore fait, nous tenterons d'abord, dans la première partie, de résumer l'historique de la connaissance des états métastables triplets sous l'aspect des absorptions transitoires qui leur sont associées. Une deuxième partie décrira les expériences réalisées et les résultats obtenus. Les calculs théoriques faits selon la méthode PARISER-PARR-POPLE avec une interaction de configurations dont l'étendue optimum sera déterminée et discutée, constituent la troisième partie. Dans la dernière partie, les attributions des bandes observées seront établies et discutées. On cherchera à conclure sur la validité de la méthode PPP dans l'interprétation des spectres triplet-triplet complets d'une série de molécules planes.

I. L'EVOLUTION DES CONNAISSANCES SUR LES ETATS TRIPLETS.

1) TRAVAUX EXPERIMENTAUX SUR LES ETATS METASTABLES (jusqu'en 1965)

Apparition de la notion d'état excité grâce à l'étude des luminescences.

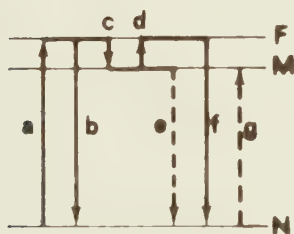
C'est le besoin de comprendre la "phosphorescence" qui fut sans doute à l'origine de l'idée de transformation momentanée de la matière sous l'action de la lumière. La phosphorescence, c'est-à-dire la luminescence persistante provoquée par une irradiation lumineuse momentanée, est connue depuis longtemps. Le cordonnier-alchimiste CASCIOROLO décrivit en 1602 les propriétés lumineuses de la "pierre de Bologne" calcinée (sulfure de baryum) [cité par [BEC 1867], p.16]. Les premières études spectroscopiques de la phosphorescence ont été faites par Edmond BECQUEREL vers 1843-1872, au moyen d'un instrument de son invention, le phosphoroscope, tant sur les substances minérales que sur des matières organiques [BEC 1867]. La propriété de "fluorescence" qu'il nota dès 1843 [BEC 1843] et qui ne fut baptisée ainsi par STOKES qu'en 1852 [STO 1852], ne facilita nullement l'explication de ces phénomènes. D'une part, la théorie de STOKES disant que les rayons lumineux très "réfrangibles" devenaient "moins réfrangibles, c'est-à-dire de plus grande longueur d'ondulation", après avoir frappé la surface des corps, ne rendait pas compte des longs déclins de phosphorescence. D'autre part, la comparaison avec une éponge s'imprégnant de lumière n'était pas très satisfaisante [BEC 1867, p.209] puisqu'elle n'expliquait pas le changement de couleur.

L'attribution de la phosphorescence à un phénomène moléculaire est reconnue dès 1888, année où WIEDEMAN [WIE 88] et DEWAR [88] [88] font des observations sur plusieurs molécules organiques en solution ; en 1896 SCHMIDT [SCH 96] émet la même idée au sujet des colorants. Cependant de nombreuses études, telles que celles de VON KOWALSKI [KOW 11] [KOW 14] et de GOLDSTEIN [GOL 10] [GOL 11] [GOL 12], seront encore nécessaires avant que des concepts généraux simples n'émergent d'un grand nombre d'observations, souvent embrouillées par la présence d'impuretés. Le modèle de l'atome de BOHR (1913) est étendu peu après aux molécules. Vers 1920, la notion d'état moléculaire excité est tout à fait acquise, mais la différence entre les diverses luminescences observées, ainsi que le nombre d'états métastables émetteurs pour chaque molécule, sont loin d'être établis. En 1926, WAWILOV et LEWSHIN à Moscou [WAW 26] étudient la polarisation et le déclin de la "fluorescence" et de la "phosphorescence" et concluent qu'il s'agit de deux processus essentiellement différents. Mais ils ne distinguent pas bien entre les deux variétés de phosphorescence alors connues, par exemple dans le cas de l'esculine, celle qui a le même spectre que la fluorescence et celle qui a un spectre distinct. Par contre, ils recherchent et obtiennent pour la première fois la preuve d'une transformation de la matière par action de l'irradiation : ils observent que le coefficient d'absorption moléculaire d'un verre d'urane diminue de 1,5 % sous excitation par étincelle ou arc focalisé. Avec la fluorescéine dans l'eau, ils trouvent que la variation n'est pas mesurable et est inférieure à 0,3 %, et comprennent que cela provient de la durée de vie trop courte de l'état excité.

La distinction entre les différentes luminescences sera mieux faite grâce aux mesures de déclin de DELORME et PERRIN [DEL 29] puis de SCHISCHLOVSKI et VAVILOV [SCH 34], qui prouvent l'exponentialité des déclins de certaines luminescences de corps purs tels que celles des sels d'uranyle. La "réaction de luminescence" de la forme métastable fluorescente est donc du premier ordre.

Il est alors clair que la molécule peut revenir de l'état excité à l'état normal en émettant spontanément la fluorescence, qu'elle peut également séjourner dans un état métastable, luminescent ou non, et enfin qu'elle peut, en empruntant de l'énergie au milieu, revenir de l'état phosphorescent à l'état fluorescent et émettre par conséquent la fluorescence avec un certain retard qui dépend de la température. Mais le nombre et la disposition énergétique relative des états stables, métastables ou excités ne sont toujours pas déterminés.

En 1933, JABLONSKI, à Varsovie, [JAB 33] [JAB 35] résume les connaissances acquises par un schéma très simple décrivant l'énergie relative de trois états moléculaires : l'état normal N, l'état fluorescent F et l'état métastable phosphorescent M. Il pense d'ailleurs qu'il pourrait y avoir plusieurs états métastables M et fait l'hypothèse qu'il y en a au moins un.



Les phénomènes observés, notamment l'action de la température sur les diverses luminescences, peuvent ainsi être reliés entre eux. Dans aucun de ces deux articles centrés sur la luminescence, JABLONSKI ne mentionne d'autres états que les états émetteurs.

Diagramme de JABLONSKI (1933)

Ce diagramme fut critiqué par PRINGSHEIM et VOGEL [PRI 36], car il leur semblait alors, d'après les données qualitatives de la littérature, que l'énergie d'activation entre les états M et F ne correspondait pas à la différence énergétique entre les bandes de fluorescence et celles de phosphorescence.

C'est en 1941 seulement que LEWIS, LIPKIN et MAGEL [LEW 41] prouvent cette correspondance dans le cas de la fluorescéine et consacrent ainsi la validité du diagramme de JABLONSKI. On peut alors parler de niveaux d'énergie de la molécule et ils préconisent une nouvelle désignation des luminescences qui distingue parfaitement les trois processus : fluorescence, phosphorescences α et β .

Les états métastables peuvent absorber

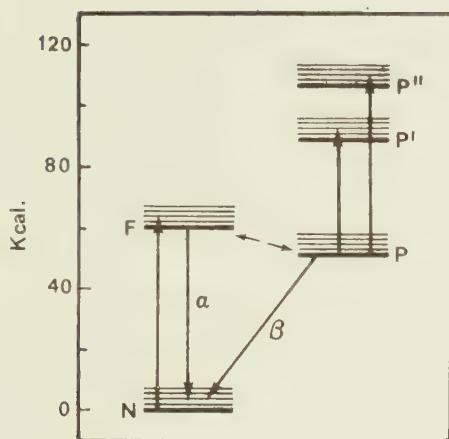


Diagramme de LEWIS (1941)
pour la fluorescéine
dans l'acide borique.

Comme indiqué plus haut, WAWILOU et LEWSHIN [WAW 36] s'étaient posé la question de la diminution d'absorption normale sous excitation, mais apparemment n'avaient pas cherché à mettre en évidence de nouvelles bandes d'absorption. LEWIS, LIPKIN et MAGEL [LEW 41], en cherchant à leur tour une diminution de l'absorption normale sous excitation, observèrent, avec la fluorescéine dans l'acide borique, non seulement un affaiblissement sensible de la bande normale, mais l'apparition de nouvelles bandes qu'ils attribuèrent, après étude des cinétiques, à l'absorption de la molécule dans l'état métastable phosphores-

cent P. Ils purent ainsi compléter le diagramme de JABLONSKI avec des niveaux P' et P'' absorbants mais non luminescents. Plusieurs propriétés de l'état métastable P étaient donc alors connues, sans pour autant permettre aux auteurs de décider s'il correspondait à un isomère de géométrie ou à un électromère, tel qu'un triplet. Peu après LEWIS et LIPKIN [LEW 42], en étudiant la photolyse et la photooxydation de la diphénylamine, observèrent que l'une des bandes d'absorption, apparaissant sous irradiation, s'évanouissait avec le même déclin que la phosphorescence et pouvait donc être également attribuée à l'état métastable.

L'état métastable, phosphorescent et absorbant est un état triplet

Donc, en 1941, l'absorption triplet-triplet était née, mais pas encore baptisée. Pourtant l'existence possible d'états moléculaires triplets avait déjà été envisagée puisque, en 1934, SNOW et ALLSOP [SNO 34] les faisaient intervenir pour expliquer une faible bande d'absorption de l'éthylène et, en 1937, SKLAR [SKL 37] ayant observé dans

le benzène une absorption faible vers 3400 Å, l'attribue à un état triplet qu'il calcule par la méthode de HEITLER-LONDON d'abord, puis par celle qu'il élabore l'année suivante avec GOEPPERT-MAYER [GOE 38]. En 1943, TEREININ [TER 43] suggère que la phosphorescence moléculaire pourrait être due à la transition triplet $\rightarrow$ singulet. Indépendamment, en 1944, dans leur célèbre article, LEWIS et KASHA [LEW 44], après avoir montré la généralité de la phosphorescence pour 89 molécules, établissent qu'un composé pur ne possède qu'un seul état métastable, contrairement à ce qui avait été souvent avancé auparavant. Ils donnent des arguments en faveur de la nature triplet de l'état métastable, notamment en établissant une corrélation entre l'énergie du plus bas singulet et celle du triplet métastable qui vérifie bien leurs observations. Peu après LEWIS et CALVIN [LEW 45] trouvent que la fluorescéine dans l'acide borique devient paramagnétique sous irradiation, démontrant ainsi la présence d'électrons célibataires dans l'état phosphorescent. En 1949, McCLURE [MCC 49] montre par l'action des atomes lourds substitués qu'un processus de couplage spin-orbite intervient dans la transition T - S. Enfin, plus récemment, en 1958 HUTCHINSON et MANGUM [HUT 58] caractérisent par RPE l'état triplet phosphorescent du naphtalène dans un monocristal de durène. Le caractère triplet de l'état phosphorescent des molécules à nombre pair d'électrons, déjà très généralement admis depuis 1949, ne peut alors être contesté. Le diagramme de LEWIS de 1941, re-étiqueté en 1944, expliquera l'ensemble des observations faites jusqu'à aujourd'hui,

même si sa signification théorique est limitée.

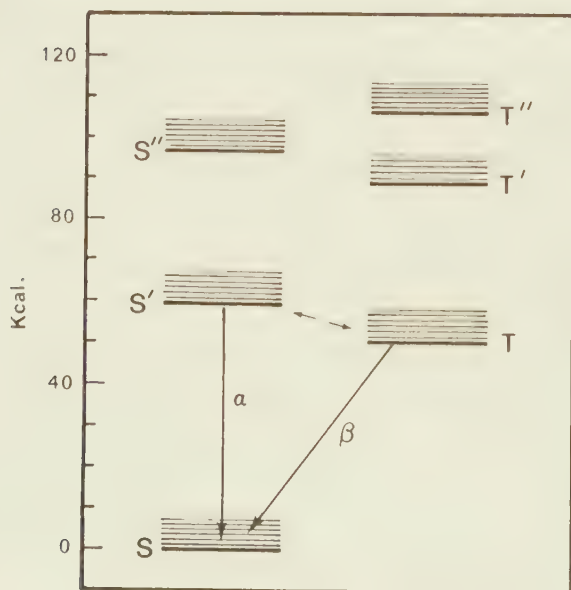


Diagramme de LEWIS et KASHA
(1944)

L'absorption transitoire triplet-triplet permet la localisation
de nouveaux états triplets

Malgré les progrès considérables faits entre 1944 et 1949 dans la compréhension des états triplet, ce n'est apparemment qu'en 1951 que pour la première fois fut entreprise une recherche systématique de l'absorption triplet-triplet. McCLURE [MCC 51], en utilisant une excitation par lampe continue, réussit à observer de 1 à 3 bandes d'absorption triplet-triplet pour 10 molécules sur 14 étudiées. Il put ainsi placer quelques états triplets supérieurs mais les probabilités de transition indiquées pour trois molécules sont trop faibles de deux ordres de grandeur, à cause d'une forte surestimation des concentrations stationnaires en triplets.

En 1953, la technique d'excitation par éclair est utilisée simultanément par LIVINGSTON et RYAN [LIV 53] et PORTER et WINDSOR [POR 53] [POR 54]. Les premiers observent une décoloration et une absorption transitoire dans la chlorophylle irradiée et, après étude des déclins, invoquent un radical et un état métastable ("peut-être triplet"), les seconds confirment la transition triplet-triplet indiquée par McCLURE [MCC 51] pour l'anthracène, en observent une seconde dans l'ultra-violet et font une étude détaillée du déclin du triplet en milieu fluide soigneusement dégazé. Ils observent en outre les bandes TT de 16 molécules dont quelques unes n'avaient pas été étudiées par McCLURE. En 1954, CRAIG et ROSS [CRA 54] publient un important travail sur l'absorption triplet-triplet à 77°K d'une vingtaine de molécules excitées par une lampe continue. Ils donnent des spectres plus détaillés de 9 composés et une attribution vibronique des différentes bandes observées. Ils confirment l'ensemble des résultats de McCLURE [MCC 51], sauf en ce qui concerne la valeur des coefficients d'extinction dont ils ne peuvent que donner une valeur minimum. Celle-ci est très supérieure aux chiffres de McCLURE. PORTER et WINDSOR [MCC 54] avaient d'ailleurs déjà signalé que les valeurs des ϵ_T de McCLURE étaient erronées, et confirmé l'absence surprenante d'absorption TT dans les composés à un seul cycle.

Dans l'ensemble, les travaux de McCURE, PORTER et WINDSOR, et CRAIG et ROSS se recoupent de manière satisfaisante. L'existence des états triplets supérieurs est bien établie par la présence de bandes d'absorption mais pour un petit nombre de molécules aromatiques seulement. Les attributions électroniques restent à faire. En 1955, une nouvelle confirmation est obtenue par PORTER et WRIGHT [POR 55] qui observent à nouveau les bandes TT de 9 molécules aromatiques, mais cette fois-ci à l'état gazeux. A part quelques anomalies, les spectres peuvent être rapportés à ceux qui sont obtenus en solution.

Dans les années suivantes, de nouvelles classes de molécules seront examinées. McCURE et HANST [MCC55] observent l'absorption transitoire de la benzophénone et de l'acétophénone, LEVSHIN et LAKTIONOV [LEV55] étudient les colorants d'acridine, LINSCHITZ et SARKANEN [LIN58], et LIVINGSTON et FUJIMORI [LIV 58] la chlorophylle, ZANKER et MIETHKE [ZAN57] [ZAN57] et LAFFITE et NOUCHI [LAF59] les colorants d'acridine, la fluorescéine, le violet cristallisé et quelques autres colorants.

En 1958, PORTER et WINDSOR [POR58] améliorent le montage qu'ils avaient utilisé cinq ans plus tôt et obtiennent à température ambiante le spectre TT de 32 molécules de différentes espèces chimiques et les coefficients d'extinction ϵ_T de quelques bandes pour 10 composés aromatiques. Grâce à la publication par PARISER, en 1956, des premiers calculs systématiques relatifs à une série homologue de molécules, les polyacènes linéaires, les premières hypothèses d'attribution et les premières prévisions de nouveaux états pourront être faites par confrontation de ces deux travaux marquants. La même année, PORTER et WRIGHT [POR58] étudiant la cinétique de l'absorption TT du naphthalène et de l'anthracène en milieu liquide, montrent que le déclin est partiellement du second ordre. Ils envisagent différents mécanismes de disparition de l'état triplet. BRIDGE et PORTER [BRI58] [BRI58] étudient les multiples bandes d'absorption transitoire de plusieurs quinones, notamment la duroquinone, et les interprètent en invoquant les radicaux et radicaux ions semi-quinone ainsi que l'état triplet.

La systématisation de la recherche des transitions triplet-triplet

En 1960, LINDQVIST [LIN60] étudie en détail le comportement de la fluorescéine excitée par flash. En 1961, SCHULER [SCH61] observe une fluorescence dans la vapeur de naphthalène qu'il attribue à une transition T T. GROSSWIENER [GRO61] étudie l'absorption TT de mélange phénol-colorants et JACKSON et PORTER [JAC61] donnent un spectre d'absorption TT du 2-Naphtol. En 1962 paraissent les travaux de DORR et coll. [DOR62] sur l'absorption TT en lumière polarisée de colorants orientés, de ZANKER et THIES [ZAN62] sur la proflavine, ainsi que deux travaux plus théoriques, par PLATT [PLA62] et par KEARNS [KEA62] discutant en détail les états triplets supérieurs connus ou supposés du benzène. L'absorption TT est étudiée en 1963 par CHIBISOV et KARYAKIN [CHI63] dans la chlorophylle, par LIM et SWENSON [LIM63] dans l'acriflavine, par LINDQVIST [LIN63] dans la fluorescéine en milieu sulfurique. DUPUY et coll. [DUP63] pensent voir une fluorescence TT dans le triphénylène en solution mais elle sera infirmée en 1966 par LAVALETTE, MUEL et NOUCHI [LAV66]. Une méthode d'étude de la polarisation des transitions TT, susceptible d'être appliquée à de nombreuses molécules, est introduite par EL-SAYED et PAVLOPOULOS [ELS63]. Ils utilisent une solution isotrope excitée en lumière polarisée. Cette technique d'excitation, déjà utilisée par F. PERRIN [PER29] et généralisée par ALBRECHT sous le nom de "photo-sélection" [ALB61], leur permet de préciser la direction du moment de transition TT dans le naphthalène, le phénanthrène et le chrysène. D'autres renseignements sur les polarisations sont obtenus l'année suivante par CRAIG et FISCHER [CRA64] qui confirment les résultats précédents en étudiant le naphthalène dans un monocristal de durène. HOCHSTRASSER et LOWER [HOC64] utilisent le cristal de benzophénone comme solvant du naphthalène, mais l'absorption $T \leftarrow S_0$ de la benzophénone est une cause de difficultés. LABHART [LAB64] réalise un montage d'absorption double faisceau très précis qui permet de mesurer de faibles densités optiques TT. Il donne ainsi le spectre TT du 1-2 benzanthracène en solution à température ambiante. NABOIKIN et coll. [NAB64] étudient la luminescence et l'absorption TT du coronène, de la benzophénone et de la cétone de MICHLER.

En 1965, le nombre de travaux sur l'absorption triplet commence à augmenter. Il paraît des études sur l'éosine [KAS65], sur l'acriflavine et la proflavine [LIM65], sur les pigments tétrapyrrole [SHA65], sur les diazines [LOU65], sur le biphénylène [HIL65] et sur les 9-méthyl et 9-phényl-anthracène [MED65]. Mais si les bandes TT de plusieurs corps sont alors connues, la valeur absolue des coefficients d'absorption triplet-triplet reste peu précise et KELLER et HADLEY [KEL65] tentent d'obtenir des valeurs meilleures à basse température. Mais ils utilisent une excitation frontale faible (lampe continue Hg haute pression) et ils déduisent ϵ_T d'une formule faisant intervenir l'intensité absolue du faisceau excitateur et le rendement de fluorescence. Ces deux grandeurs, surtout la deuxième, sont difficiles à connaître avec précision et les valeurs qu'ils donnent pour le naphthalène, la phénanthrène et le triphénylène paraissent encore peu sûres. La même année COLSON et BERNSTEIN [COL65] recherchent par absorption $T \leftarrow S_0$ et observent, dans le cristal mixte de benzène et d'oxygène refroidi à 4,2°K, un nouveau niveau triplet du benzène qu'ils pensent être le deuxième triplet. Ils obtiennent le même résultat en utilisant la perturbation causée par NO [BER66]. Avec un monocristal de naphthalène de 40 mm d'épaisseur, à 4,2°K, HANSON et ROBINSON [HAN65] réussissent peu après à observer, également par absorption $T \leftarrow S_0$, deux états triplets de symétrie ungerade dont l'un est nouveau. HOYTINK [HOY65] fait remarquer la ressemblance qui doit exister entre les spectres d'absorption des ions dinégatifs des hydrocarbures aromatiques et leur spectre triplet-triplet. En particulier, les spectres correspondants pour le tétracène et le pentacène montrent bien cette ressemblance. WILD et GUNTHER [WIL65] observent les deux bandes visibles de l'anthracène dans la glycérine et comparent le déclin du triplet à celui de la fluorescence retardée.

A partir de 1966, le besoin de renseignement plus précis sur l'absorption triplet-triplet des molécules organiques, se fait sentir dans l'étude de différents phénomènes tels que le transfert d'énergie intermoléculaire en solution, les excitons, la désactivation non radiative, la réactivité chimique des états excités, les processus photobiologiques etc...

Cela suscite un nombre rapidement croissant de publications. L'une des plus significatives en 1966, est sans doute l'observation faite d'abord par KELLOGG [KEL66], puis complétée par ASTIER et MEYER [AST67] WINDSOR et NOVAK [WIN67] et NOUCHI [NOU67], de nouvelles bandes TT infra-rouges et visibles, faibles, correspondant à des transitions prévues théoriquement depuis dix ans par PARISER. Ceci laissera penser que de nombreuses autres transitions TT encore inconnues devraient pouvoir être observées.

Les résultats parus à partir de 1966, pendant ce travail, et concernant les molécules étudiées ici, seront détaillés au chapitre IV. Par ailleurs, on trouvera dans l'annexe I la liste des publications concernant les états triplets supérieurs parues avant le 1/1/70 et classées par molécule.

2) CALCULS THEORIQUES PERMETTANT L'ATTRIBUTION DES BANDES OBSERVEES DANS LES POLYACENES LINEAIRES

Peu de travaux théoriques jusqu'à ces dernières années ont été consacrés principalement aux triplets. Nous indiquons, ci-dessous, quelques résultats numériques généralement obtenus comme sous-produits de calcul sur les singulets, ce qui explique qu'ils sont souvent incomplets et ne tiennent pas toujours compte des particularités de la spectroscopie triplet-triplet.

Calculs des états électroniques du benzène

Le spectre d'absorption vibronique du benzène singulet est bien connu, et l'attribution des bandes aux trois niveaux singulets $^1B_{2u}$, $^1B_{1u}$ et $^1E_{1u}$, et au triplet $^3B_{1u}$, joue un rôle considérable dans la prévision des spectres des polyacènes au moyen des méthodes semi-empiriques utilisées jusqu'à présent. Les attributions les plus souvent admises sont les suivantes : (voir PLATT [PLA49], KLEVENS et PLATT [KLE49], PARISER [PAR56].)

Nous les admettrons, avec la restriction qu'il ne s'agit pas nécessairement des trois premiers singulets, l'état $^1E_{2g}$ pouvant venir s'intercaler d'après certains calculs récents (Cf chapitre IV).

Transitions	$^1B_{2u} (^1L_b)$	à $\sim 4,84$ eV	(2560 Å)	$f = 0,002$
à partir du	$^1B_{1u} (^1L_a)$	à $\sim 5,95$ eV	(2080 Å)	$f = 0,1$
singulet				
fondamental	$^1E_{1u} (^1B_{a,b})$	à $\sim 6,82$ eV	(1820 Å)	$f = 0,69$
$^1A_g (^1A)$	$^3B_{1u} (^3L_a)$	à $\sim 3,59$ eV	(3450 Å)	$f < 10^{-8}$

Remarque : Les énergies données ici sont celles des bandes 0-0. D'autres estimations qui diffèrent de plusieurs dixièmes d'eV peuvent être retenues [DEG63] [DEB69]. Les différences entre l'énergie de la bande 0-0 et celle du maximum de la bande vibronique seront en général négligeables dans ce travail.

Partant de ces valeurs considérées comme expérimentalement certaines, plusieurs méthodes semi-empiriques ont cherché à calculer les triplets supérieurs du benzène ainsi que les niveaux singulets et triplets des polyacènes. Cependant la simple inspection de la liste chronologique, donnée ci-dessous, des résultats obtenus par différentes méthodes de calculs théoriques ou semi-empiriques, donne une idée de l'incertitude qui demeure sur l'énergie des trois premiers triplets du benzène. Nous nous basons sur la liste donnée par KEARNS [KEA62] en la complétant pour les années 1962 à 1967. Dans cette comparaison, il faut tenir compte de ce que les calculs théoriques sont faits pour une molécule isolée, alors que les valeurs expérimentales sont en général obtenues en solution. Les méthodes semi-empiriques ne tiennent compte que partiellement de l'effet de solvant.

La plupart de ces publications ne donnent que les trois premiers triplets, alors que c'est seulement le cinquième qui peut donner une transition TT permise. Celle-ci est prévue par PARISER à 2600 Å $^3E_{2g} (8,35 \text{ eV}) \leftarrow ^3B_{1u} (3,59 \text{ eV})$ avec $f = 0,8$.

Ce résultat est cependant assez approximatif car l'énergie et la force d'oscillateur ont été obtenus en utilisant comme état initial le ${}^3B_{1U}$ sans interaction de configurations et comme état final le ${}^3E_{2g}$ avec interaction de configurations. Avec interaction de configurations, l'énergie de l'état ${}^3B_{1U}$ n'est plus que de 3,18 eV (note hors page b du tableau IV), ce qui place la transition TT à 2400 Å. SIMONS [SIM64] place le B_{1U} à 3,79 eV et donne le niveau ${}^3E_{2g}$ à 8,39 eV avec $f = 0,2$ pour un premier jeu de paramètres et à 9,19 eV avec également $f = 0,2$ pour un autre jeu. D'autres calculs ont été publiés récemment et seront examinés au chapitre IV.

Tableau 1 - Energie théorique ou semi-empirique des trois premiers triplets du benzène. (eV)

Auteurs	Méthode	${}^3B_{1U}$	${}^3E_{1U}$	${}^3B_{2U}$
GOEPER-MAYER SKLAR 1938	LCAO-MO	1,5	2,2	3,0
ROOTHAAN MULLIKEN 1948	semi-empirique	3,8	4,7	5,6
ROOTHAAN PARR 1949	LCAO-MO	3,0	4,3	5,6
PARR CRAIG ROSS 1950	LCAO-MO-CI	4,1	4,7	8,2
NIIRA 1952	interaction $\sigma - \pi$	4,1	5,4	6,8
POPLE 1955	MO SCF	4,00	4,50	4,94
PARISER 1956	LCAO-MO-CI $1/S_0$	3,59	4,15	4,71
HAM RUEDENBERG 1956	F.E. C.I.	3,80	4,35	4,90
KEARNS 1962	Choix exp. + théor.	3,66	4,69	5,76
SIMONS 1964	LCAO-MO-CI $1/S_0$	3,79	4,48	4,91
		3,79	4,55	4,91
DONATH 1965	LCAO-MO-CI $2/S_0$	4,19	4,65	5,58
SCHULMAN MOSKOWITZ 1965	SCF gaussiennes	5,11	5,46	6,35
		4,41	5,23	6,04
CLARK RAGLE 1967	SCF	3,66	4,58	5,50

LCAO-MO = Méthode des orbitales moléculaires obtenues par combinaisons linéaires des orbitales atomiques.

C.I. = Interaction des configurations électroniques.

S.C.F. = Méthode du champ autocohérent.

$1/S_0$ et $2/S_0$ = Configurations mono- et di-excitées par rapport à l'état singulet fondamental S_0 .

Calculs de PARISER sur les polyacènes linéaires

Des calculs complets qui concernent aussi bien les états singulets que les états triplets, ont été faits par PARISER [PAR56] en 1956 au moyen de la méthode introduite par GOEPPERT-MAYER et SKLAR [GOE38] et élaborée par PARISER-PARR [PAR53]. C'est une méthode semi-empirique dans laquelle on ne considère explicitement que les électrons π de la molécule. On utilise des fonctions moléculaires sous forme de produits antisymétrisés dans l'approximation LCAO, avec interaction de configurations. Grâce à cela, PARISER a pu mener à bien les calculs numériques pour des molécules aussi grosses que le pentacène.

Résultats de PARISER pour les singulets

La comparaison avec les spectres expérimentaux connus en 1956 est suffisamment bonne pour qu'une attribution claire des 2 ou 3 premiers singulets puisse être faite sur la base des énergies relatives, des polarisations et des forces d'oscillateur (bien que les forces d'oscillateur calculées soient en général nettement trop élevées). Les données expérimentales ont été rassemblées par PLATT et KLEVENS [PLA49] et comparées par PARISER aux valeurs calculées. Dans la figure 5 de l'article de PARISER [PAR56], les résultats expérimentaux qu'il utilise [PLA49] sont majorés de 0,1 à 0,3 eV par rapport à la bande 0-0. L'écart entre le calcul et l'expérience augmente régulièrement avec le nombre d'électrons π du système aussi bien pour les énergies que pour les intensités, et de la même manière pour les états $^1B_{2u}$ et $^1B_{3u}$. L'écart atteint 0,6 eV pour le tétracène.

D'après PARISER, cela provient du fait que toutes les configurations mono-excitées par rapport à S_0 ont été prises en considération dans l'interaction de configurations faite pour le naphthalène, alors qu'il en a négligé de plus en plus pour les autres molécules rangées par taille croissante. Pour limiter l'interaction de configurations des plus grosses molécules, PARISER choisit arbitrairement les

configurations monoexcitées par rapport à S_0 qui sont à moins de 3 eV de la configuration de moindre énergie de la symétrie considérée.

Le nombre des configurations utilisées est ainsi :

	Naphtalène	Anthracène	Tétracène
Singulet	26	30	36
Triplet	25	29	35
Abaisssement de S_0 consécutive à l'I.C.	0,0024 eV	0,0500 eV	0,054 eV

Il est donc clair que les niveaux supérieurs seront très approximatifs. Les interactions de configurations diminuent fort peu l'énergie du fondamental, ce qui conduit PARISER à penser que les orbitales moléculaires LCAO sont assez voisines des orbitales auto-cohérentes.

Par ailleurs, ces calculs prévoient correctement les positions relatives des faibles bandes 1L_b correspondant à la transition interdite $^1B_{3u} \leftarrow ^1A_g$ que l'on observe dans le benzène et le naphtalène et qui sont masquées par les transitions permises dans l'anthracène et le tétracène. Dans l'ensemble, ces calculs rendent à peu près compte des positions des niveaux singulets inférieurs. Les causes d'écart sont connues.

Résultats de PARISER pour les triplets

En 1955, les possibilités de comparaison avec les résultats expérimentaux étaient bien plus maigres pour les triplets que pour les singulets, car les spectres d'absorption TT connus étaient fragmentaires, les forces d'oscillateur souvent incertaines et les polarisations tout à fait inconnues.

Les attributions, que PARISER tente de faire, sont basées sur les premiers résultats d'absorption transitoire de McCURE [MCC49], CRAIG et ROSS [CRA54] et PORTER et WINDSOR [POR54]. De ces travaux, il résulte que le naphthalène et l'anthracène présentent un "doublet" de bandes d'absorption que PARISER attribue aux deux transitions permises qu'indiquent les calculs, en se basant surtout sur le rapport d'intensité prévu et mesuré de 4. On verra que les mesures ultérieures de polarisation infirment cette interprétation : les deux bandes sont dues à la même transition électronique de polarisation longitudinale. Les bandes intenses prévues par PARISER (niveaux 3A_g) n'étaient donc pas du tout observées. Pour le benzène, aucune absorption TT n'était observée malgré une bande prévue vers 2600 Å, et enfin le tétracène offrait un spectre complexe et difficile à interpréter. L'accord des calculs de PARISER avec l'expérience semble donc aujourd'hui moins bon qu'il pouvait paraître en 1956 pour les états triplets.

Remarque sur la différence des énergies des états S_0 et T_1 dans le calcul PARISER.

L'énergie du triplet T_1 des polyacènes est toujours trouvée par PARISER inférieure à la valeur expérimentale. Cette situation, inquiétante à première vue, peut s'expliquer par la nature des configurations que PARISER fait intervenir. GOODMAN et HOYLAND [GOD63] ont comparé l'énergie de T_1 calculée :

1°) par PARISER

2°) au moyen d'orbitales auto-cohérentes construites à partir de l'état fondamental S_0 et appliquées à T_1 .

3°) au moyen d'orbitales auto-cohérentes construites séparément pour S_0 et T_1 . Ces auteurs montrent que la réminimisation des orbitales de T_1 réduit l'énergie de 0,5 eV. De plus, ils donnent une raison probable de l'inversion signalée : pour minimiser T_1 , PARISER fait interagir des configurations monoexcitées par rapport à S_0 .

Parmi celles-ci, se trouvent des configurations di-excitées par rapport à T_1 qui vont minimiser davantage le triplet T_1 (qui n'est pas auto-cohérent) que le singulet S_0 , lequel, comme on l'a vu, l'est presque (théorème de BRILLOUIN). Pour rétablir l'équilibre il faudrait introduire une corrélation analogue pour S_0 au moyen de quelques configurations di-excitées par rapport à S_0 . L'interaction de configurations faite par PARISER est donc très arbitraire pour les triplets. Toutefois la différence d'énergie des triplets entre eux devrait être plus exacte que leur énergie par rapport au singulet fondamental.

Calcul de POPLE (1955)

POPLE construit des fonctions d'onde autocohérentes pour l'état fondamental au moyen de déterminants de SLATER construits à partir des orbitales moléculaires orthogonales, elles-mêmes combinaisons linéaires des orbitales $2p_z$ atomiques. Les coefficients sont choisis pour minimiser l'énergie électronique obtenue au moyen d'un hamiltonien polyélectronique. Utilisant les travaux de ROOZHAAN [ROO51] pour les coefficients, et de POPLE [POP53] pour simplifier les intégrales au moyen d'approximations, il arrive aux équations aux valeurs propres qui déterminent $2m$ orbitales moléculaires (à partir des $2m$ orbitales atomiques) qui tiennent compte de l'interaction entre électrons. Dans l'état fondamental les m orbitales inférieures sont occupées. Les autres sont utilisées pour écrire les états excités.

Ce traitement appliqué au benzène est équivalent à celui de PARISER-PARR [PAR53] (les orbitales moléculaires sont déterminées par la symétrie). Il utilise pour les paramètres des valeurs semi-empiriques.

En utilisant les mêmes paramètres pour d'autres hydrocarbures moins symétriques, tels que naphthalène et anthracène, POPLE obtient les résultats donnés tableau 2 et pense ainsi pouvoir prédire quelques triplets supérieurs alors non observés.

Tableau 2

Notations de Clar		Naphtalène eV	Anthracène eV
3P	$^3B_{2u}$	3,10	2,23
$^3\beta$	$^3B_{3u}$	4,10	3,97
$^3\alpha$	$^3B_{3u}$	4,40	4,15
$^3\beta'$	$^3B_{2u}$	4,85	5,40

Le modèle de PLATT : l'électron libre. Calculs de MOFFITT (1954), KEARNS (1962), NOUCHI (1966), HAM et RUEDENBERG (1956)

Une deuxième méthode importante dans l'étude des spectres électroniques est celle introduite par PLATT en 1949 [PLA49]. Elle est basée sur le modèle du "périmètre", dans lequel les états électroniques d'un hydrocarbure aromatique catacondensé $C_{2(2n+1)}H_{2(n+2)}$ sont reliés à ceux du polyène cyclique plan correspondant.

Rappel de la classification de PLATT

PLATT considère que l'électron est libre le long du périmètre dans un potentiel constant ; l'électron est assimilé à un rotateur plan. Sa fonction d'onde, dans ce cas, est du type :

$$\Psi_q = e^{im_q \theta}$$

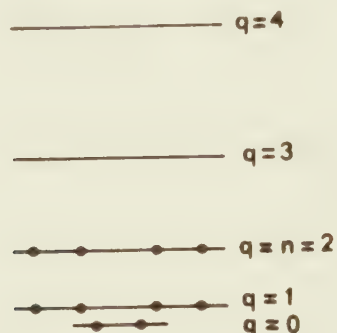
$$m_q = \pm q, q = 0, 1, 2, \dots$$

m_q représente, en unité $\frac{h}{2\pi}$, la composante sur l'axe de rotation du moment cinétique orbital de l'électron. Le double signe de m_q correspond aux deux sens de rotation possibles de l'électron. q est le nombre quantique orbital de l'électron. θ est l'angle polaire.

L'énergie associée à Ψ_q est $E_q = \frac{q^2 h^2}{2m \ell^2}$

où ℓ = longueur du périmètre, m = masse de l'électron, h = cte de PLANCK.

Les niveaux d'énergie sont quadratiquement espacés:



Sauf pour $q = 0$, les niveaux de l'électron sont doublement dégénérés, ce qui correspond aux deux sens de rotation possibles. n est la valeur de q du niveau occupé le plus élevé dans la configuration fondamentale à couches complètes.

Au moment angulaire total de la molécule $M_Q = \sum m_q$, correspond le nombre quantique moléculaire Q ($M_Q = \pm Q$, $Q = 0, 1, 2, \dots$) sur lequel est basée la classification introduite par PLATT.

Si pour une configuration donnée $Q = 0$, l'état correspondant sera nommé A. De même $Q = 1, 2 \dots$ seront étiquetés B, C ... Si on a $Q = 2n, 2n + 1, 2n + 2 \dots$ l'état sera désigné par K, L, M ...

Tous les états moléculaires, sauf A, sont doublement dégénérés dans le cas du potentiel constant. Lorsqu'on introduit un potentiel périodique le long du périmètre et que, de plus, on tient compte des liaisons intérieures au périmètre, cette dégénérescence est levée. PLATT distingue alors les états obtenus par les indices a et b.

Cette classification présente l'avantage de conserver le même nom pour des états correspondants dans différents hydrocarbures aromatiques.

En particulier, les états 1L_b , 1L_a et 1B_b se reconnaissent facilement dans les bandes d'absorption singulet α , ρ et β dont CLAR avait empiriquement déterminé les propriétés communes dans les composés aromatiques.

Cependant, appliquée aux transitions à partir de l'état triplet métastable 3L_a ($Q = 2n + 1$), elle perd un peu de son intérêt de simplicité car plusieurs états triplets d'énergies voisines seront désignés de la même manière : puisque l'état de départ n'est plus comme pour le singulet un état A ($Q = 0$), il y a plusieurs états voisins possibles tels que C ($Q = 2$) et K ($Q = 2n$) par exemple. Cette méthode a été utilisée récemment par NOUCHI [NOU66] [NOU69] pour l'attribution des transitions des triplets. Celui-ci a dressé la liste des transitions par monoexcitation à partir de T_1 ($Q = 2n + 1$) ; il néglige ainsi les états obtenus par diexcitation à partir de T_1 . On verra plus loin que ces états sont parfois d'énergie inférieure ; ils jouent peu de rôle dans les transitions radiatives mais néanmoins existent. De plus cette méthode ne sépare pas les quatre niveaux dégénérés, correspondant à la même monoexcitation, ce qui complique quelque peu l'interprétation des bandes expérimentales. Cependant les bandes TT observées dans plusieurs hydrocarbures aromatiques et dérivés ont été interprétées avec ce modèle [NOU66].

En 1954, MOFFITT [MOF54] a donné une version plus quantitative de ce modèle du périmètre. La méthode consiste à établir d'abord les propriétés des polyènes cycliques (en se basant sur le spectre supposé connu du benzène), puis à soumettre ces molécules hypothétiques à des perturbations dans lesquelles les électrons π simulent le comportement des polyacènes. Pour éviter d'avoir à évaluer les intégrales d'interaction électronique, il extrapole aux hydrocarbures catacondensés supérieurs l'effet de l'interaction de configurations qu'il déduit pour le benzène des spectres expérimentaux.

MOFFITT a pu ainsi rendre compte de manière satisfaisante de la forme du spectre d'absorption singulet des aromatiques.

En procédant de la même manière, KEARNS [KEA62] a calculé l'énergie des transitions vers trois niveaux triplets. Il a seulement adapté le paramètre de la perturbation appliquée (pour tenir compte des liaisons non périphériques) afin d'obtenir la meilleure correspondance avec les triplets T_1 connus par la phosphorescence des polyacènes. Comme MOFFITT, il se base sur les données expérimentales concernant l'énergie des niveaux du benzène. Il admet que trois niveaux triplets sont connus et d'énergie : 3,66 ; 4,69 et 5,76 eV et envisage six attributions possibles pour la symétrie de ces trois niveaux. Il calcule alors dans chacun des six cas la position de quatre triplets de 17 hydrocarbures aromatiques. La confrontation avec les résultats expérimentaux connus pour ces derniers et qui se résument à la position de T_1 , lui permet de choisir entre les attributions et d'affirmer que les trois niveaux du benzène sont respectivement : 3L_a ($^3B_{1u}$), 3B_b ($^3E_{1u}$) et 3B_a ($^3B_{2u}$) (notation de PARISER : l'axe Z est perpendiculaire au plan du cycle). C'est d'ailleurs bien l'ordre prévu par les calculs de PARISER [PAR56], HAM et RUEDENBERG [HAM56] et ceux plus récents, de CLARK et RAGLE [CLA67]. Les valeurs sont reportées dans le tableau ci-après pour les molécules qui nous intéressent ; ce calcul omet plusieurs niveaux triplets d'énergie inférieure ou intermédiaire, de symétrie A_g et B_{1g} dans les polyacènes.

Tableau 3 - Calcul de KEARNS [KEA62] (attribution I)

Notation Platt	D_{6h}	Benzène réf.	D_{2h}	Naphtalène	Anthracène	Tétracène
		ST (eV)		ST(eV) TT(Å)	ST(eV) TT(Å)	ST(eV) TT(Å)
3L_a	$^3B_{1u}^+$	3,66	$^3B_{2u}^+$	2,69 -	1,73 -	1,29 -
3B_b			$^3B_{3u}^+$	3,83 10000	3,27 8050	2,95 7450
	$^3E_{1u}^+$	4,69				
3B_a			$^3B_{2u}^+$	4,3 7250	4,21 5000	3,9 4750
3L_b	$^3B_{2u}^-$	5,76	$^3B_{3u}^-$	4,7 5850	4,10 5260	3,6 5360

Tableau 4 - Calcul de HAM et RUEDENBERG [HAM56]

	Naphtalène	Anthracène	Tétracène
3L_a exp.	2,63 eV	1,84 eV	1,27 eV
3L_a	2,78	1,82	1,33
3B_b	3,36	2,95	2,80
3B_a	3,62	4,34	4,00
3L_b	3,82	3,34	3,19

L'électron libre avec interaction de configurations : calculs
de HAM et RUEDENBERG

Reprenant le modèle de PLATT, les auteurs utilisent les fonctions d'onde moléculaires de l'électron libre dans le périmètre et procèdent à des interactions de configurations, plus restreintes cependant que celles faites par PARISER. Dans l'évaluation des éléments de matrice, quatre constantes semi-empiriques sont déterminées, une fois encore, à partir du spectre du benzène. Les résultats des calculs pour les autres molécules sont donnés dans le tableau 4 et ne comportent pas d'autres ajustements semi-empiriques. Les énergies des niveaux 3L_a expérimentalement connus sont donc, comme c'était le cas pour le calcul de KEARNS, très correctement prévues. Cependant, les deux calculs diffèrent parfois de presque 1 eV pour les triplets supérieurs encore inconnus, et plusieurs états intermédiaires sont omis.

Calculs PPP de SKANCKE (1964)

La méthode PPP est utilisée pour étudier les propriétés de l'état S_0 (indice et longueur de liaison) et les énergies et probabilités des transitions impliquant des états singulets et/ou triplets pour trois molécules dont le naphthalène et l'anthracène. L'accent est mis sur le choix des paramètres semi-empiriques dans le calcul de la fonction d'onde autocohérente de l'état fondamental S_0 .

La méthode décrite par FISHER-HJALMARS [FIS62] est utilisée pour ce choix et le calcul des intégrales $\beta_{\nu\mu}$.

Les états excités sont construits seulement avec des mono-excitations à partir de S_0 . L'auteur indique que, pour compenser le fait que le choix des paramètres n'est pas optimisé pour la description des transitions électroniques, il procède à une interaction de configurations comprenant "toutes les mono-excitées" (par rapport à S_0), donc un peu plus étendue pour l'anthracène que celle de PARISER, identique pour le naphthalène.

L'auteur indique également que les résultats pour les états excités ne peuvent prétendre à une bonne reproduction des spectres expérimentaux, surtout à cause de l'hypothèse que le potentiel de coeur σ est fixe et commun à tous les états électroniques de la molécule, excluant donc la possibilité de déformation appréciable dans les états excités.

Le tableau 5 reproduit les résultats pour les triplets.

Tableau 5 - Calcul de SKANCKE [SKA64]

Transition	Naphtalène eV f	Anthracène eV f
$^1A_{\bar{g}}$ $\nearrow$ $\searrow$ $^3B_{2\bar{u}}$ $^3B_{3\bar{u}}$	2,70 0 3,87 0	1,73 0
$^3A_{1\bar{g}}$ $^3B_{2\bar{u}}$ $\nearrow$ $\rightarrow$ $\searrow$ $^3B_{1\bar{g}}$ $^3B_{1\bar{g}}$	3,21 0,10 3,33 0,39 3,40 0	

Le résultat le plus net est l'inversion de l'ordre des niveaux $^3A_{1\bar{g}}$ et $^3B_{1\bar{g}}$ par rapport aux valeurs de PARISER [PAR56]. En dépit des mesures de polarisation de l'absorption TT du naphtalène [ELS63] et de l'ordre d'intensité décroissante des bandes observées, l'auteur semble admettre que la première bande correspond au niveau $^3A_{\bar{g}}$. De plus il attribue la troisième bande observée pour le naphtalène à la transition interdite $^3B_{1\bar{g}}$, comme l'avait fait PARISER.

Calcul de PEACOCK et WILKINSON (1964)

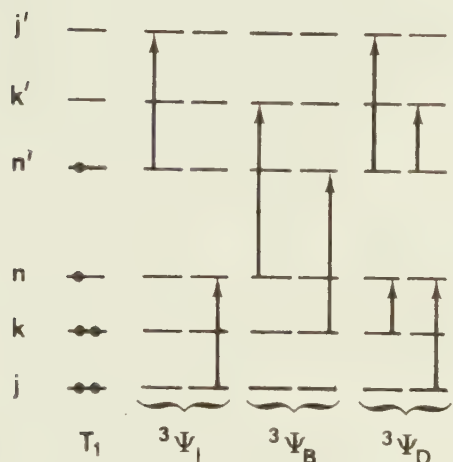
En utilisant la méthode SCF MO sous la forme donnée par McWEENY en 1956 [MCW56], les auteurs calculent les quatre premiers singulets et les quatre premiers triplets des polyacènes linéaires jusqu'au pentacène en utilisant les mêmes intégrales que PARISER. L'interaction de configurations est limitée à 9 monoexcitations S_0 et ne fait intervenir que les trois orbitales pleines supérieures et les trois orbitales vides inférieures. Les auteurs pensent ainsi avoir montré qu'une interaction de configurations limitée suivant un calcul d'orbitale SCF est équivalente au calcul basé sur les orbitales Hückel suivi d'une grande interaction de configurations. Malheureusement, ils ne donnent que quatre niveaux triplets dont aucun ne donne lieu à une transition permise TT : B_{2u} , B_{1g} , B_{3u} et B_{3u} respectivement à 2,57, 3,81, 4,05, et 4,30 eV pour le naphthalène. La transition TT vers le $^3B_{1g}$ est prévue à 1,24 eV pour le naphthalène, 1,53 eV pour l'anthracène, 1,34 eV pour le tétracène et 1,18 eV pour le pentacène.

Calculs avec interaction de configurations incluant des configurations diexcitées par rapport à S_0 : HOYTINK (1965 - 67)

En 1965-1966, HOYTINK [HOY65] signale l'intérêt de considérer l'inclusion des configurations diexcitées par rapport à S_0 dans les calculs type PPP avec CI. Il fait remarquer de plus que, pour les triplets, les configurations $^3\Psi_0$ diexcitées/ T_1 peuvent avoir des énergies basses. Les configurations diexcitées par rapport à S_0 , qui sont aussi monoexcitées par rapport à T_1 , peuvent contribuer à de très fortes transitions TT totalement ignorées par PARISER et dans tous les calculs suivants.

La comparaison avec les transitions dans les ions dinégatifs des aromatiques amène l'auteur à prévoir une ressemblance des spectres. La confirmation expérimentale est tout à fait convaincante pour le tétracène et le pentacène. En particulier, le spectre de l'ion dinégatif du tétracène [BUS64] ressemble beaucoup au spectre TT donné par PORTER et WINDSOR [POR58].

La mesure de polarisation permet à l'auteur d'attribuer les bandes aux transitions vers les états I^- , I^- et B^- , toutes polarisées selon le grand axe. HOYTINK utilise les notations ci-dessous. Il donne à titre d'exemple, en se limitant aux excitations impliquant les plus hautes orbitales liantes et/ou basses antiliantes :



$${}^3\Psi_I = \text{excitation}/T_1 : (n' \rightarrow j')^+ (j \rightarrow n)$$

$${}^3\Psi_B = \text{excitation}/T_1 : (n' \rightarrow k')^+ (k \rightarrow n)$$

$${}^3\Psi_D = \text{excitation}/T_1 : (n' \rightarrow j' n)^+ (n' j \rightarrow k' n)$$

Ces remarques n'ont pas été suivies immédiatement de calcul effectif. Une application numérique partielle n'en sera faite que plus tard par DE GROOT et HOYTINK [DEG67] qui reprennent les calculs de PARISER sur le naphtalène triplet, en augmentant l'interaction de configurations par l'inclusion de toutes les configurations mono et di-excitées par rapport au triplet T_1 et d'énergie au-dessus de T_1 inférieure à 7,5 eV. Ceci limite malgré tout l'interaction à une quarantaine de configurations environ. Mais ils ne partent pas d'un triplet SCF et on verra que cette I.C. limitée se traduit par une minimisation insuffisante de T_1 qui conduit à des transitions TT calculées de plus faible énergie que les valeurs expérimentales. Les forces d'oscillateur obtenues ainsi sont parfois fortement modifiées par rapport au calcul de PARISER.

La force d'oscillateur de la transition vers le deuxième état ${}^3B_{1g}$ est 273 fois celle donnée par PARISER et devient alors plus intense que le premier ${}^3B_{1g}$.

Tableau 6 - Transitions TT permises à partir de $^3B_{2u}$ dans le naphthalène [DEG67]

	Calcul (eV)	f
$^3B_{1g}$	3,29	0,102
3A_g	3,35	0,028
3A_g	4,69	0,158
$^3B_{1g}$	5,72	0,273

Cette situation semble plus normale aux auteurs en vertu de l'analogie avec le spectre des ions di-négatifs [HOY65]. De ces quatre transitions permises, seule la $^3B_{1g}$ est identifiée avec certitude à 2,98 eV dans le naphthalène par des mesures de polarisation [ELS63]. La bande d'absorption TT supposée vers 40000 cm^{-1} , que les auteurs utilisent pour expliquer le deuxième état calculé 3A_g , n'avait pas alors été observée expérimentalement de manière certaine [POR58].

La comparaison de cette méthode avec l'expérience n'est donc que partiellement possible et n'est faite que pour une seule molécule. Les résultats complets de ce calcul sont reproduits chapitre III.

Calcul à partir d'orbitales autocohérentes pour T_1 : ORLOFF (1967)

Utilisant la méthode PARISER-PARR-POPLE, ORLOFF [ORL67] a calculé les énergies et transitions des triplets supérieurs de douze hydrocarbures aromatiques. Il obtient d'abord les orbitales du triplet T_1 autocohérent, en négligeant les intégrales de pénétration et en utilisant l'approximation usuelle du recouvrement différentiel nul.

Puis il procède à des interactions de configurations "du premier ordre" (au sens de MOFFITT [MOF54], c'est-à-dire entre des configurations dégénérées avant interaction de configurations). Comme HOYTINK [HOY65], mais indépendamment, il construit les fonctions d'onde de T_2 et des triplets supérieurs, en ne considérant que les excitations électroniques qui font intervenir les plus hautes orbitales occupées et/ou les plus basses orbitales vides. Cette limitation, qui nous semble très arbitraire, fera que son calcul est incomplet ; nous montrerons que de nombreux niveaux se développent essentiellement sur des configurations diexcitées par rapport à T_1 .

ORLOFF indique que l'inclusion dans l'interaction des configurations du 2ème ordre, a pour effet principal d'abaisser T_1 par rapport à S_0 de 0,5 eV alors qu'elle change peu l'énergie des triplets supérieurs, ce qui augmente l'écart avec les résultats expérimentaux. Etant donné la taille des molécules étudiées (jusqu'à 5 cycles), il préfère donc s'en tenir à un calcul d'interaction de configurations limité au premier ordre. Pour celle-ci, ORLOFF utilise a priori quelques configurations monoexcitées par rapport à T_1 (les $^3\Psi_I$ et $^3\Psi_B$) et quelques di-excitées par rapport à T_1 (les $^3\Psi_D$). Ceci nous paraît très dangereux car étant donné la nature SCF de T_1 , certains triplets supérieurs risquent d'être beaucoup plus perturbés que T_1 et l'ordre des triplets peut être par conséquent totalement bouleversé, ou même certains triplets escamotés.

Les paramètres utilisés sont ceux de PARISER [PAR56]. Les résultats montrant une surestimation régulière de l'énergie des transitions TT connues de 0,4 eV, ORLOFF procède à la diminution systématique de toutes les valeurs trouvées de cette quantité en considérant cela comme un nouveau paramètre empirique, dont l'origine réside au moins partiellement dans l'effet bathochrome du solvant.

Parmi les valeurs données notons :

Tableau 7 - Calcul des transitions T-T par ORLOFF [ORL67]

Niveau final	Naphtalène		Anthracène		Tétracène	
	eV	f	eV	f	eV	f
$^3B_{1g}$	2,86	0,83	2,91	1,67	2,73	2,45
3A_g	3,84	0,58	3,83	0,5	3,84	0,43
$^3B_{1g}$	5,81	1	5,36	1,34	5,09	1,61

Enfin l'auteur donne des valeurs obtenues pour l'énergie du triplet $^3B_{1g}$, mais alors il estime ne pas devoir appliquer la correction de 0,4 eV qu'il fait pour les niveaux d'énergie supérieure. Il indique que l'accord entre ses résultats et l'expérience pour les bandes intenses est de l'ordre de 0,1 eV. Cela n'est exact que pour une seule transition : I^- qui correspond aux bandes intenses visibles. Il faut remarquer de plus que le seul niveau 3A_g calculé pose à nouveau un problème, car il devrait être observé sur les spectres sous forme de bande intense, ce qui n'est pas le cas. Les forces d'oscillateur sont, de l'avis de l'auteur, surestimées comme c'est le cas général dans les calculs MO. Ici les f indiqués pourraient être trop forts d'un facteur 10, mais les valeurs relatives sont considérées comme étant exactes. Pourtant, avec l'anthracène et le tétracène, ce sont les B_{1g} inférieures qui sont prévues les plus intenses en contradiction avec la remarque de DE GROOT et de HOYTINK confirmée par l'expérience.

Conclusion

La comparaison des résultats des calculs faits jusqu'à présent avec les résultats de mesures, d'une part montre l'insuffisance des données expérimentales sur les triplets excités, d'autre part suggère que seule une interaction de configurations étendue permettrait d'obtenir des valeurs d'une crédibilité suffisante, aussi bien pour les triplets proches de T_1 que les dix ou quinze triplets suivants situés entre T_1 et l'énergie d'ionisation.

En particulier, le résultat partiel d'HOYTINK qui est le premier à avoir considéré l'intérêt d'inclure des configurations di-excitées par rapport à S_0 , semble encourageant et on peut se poser le problème de systématiser leur introduction sans négliger l'introduction de configurations di-excitées par rapport à T_1 , surtout dans le cas préférable où l'on part d'un triplet auto-cohérent.

II. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES ETATS TRIPLETS

1) METHODES

a) Choix de la méthode

La spectroscopie d'absorption optique à partir du triplet inférieur est, de loin, la manière la plus simple et la plus précise d'obtenir des indications sur les triplets excités. Pour augmenter la précision et permettre ainsi une identification plus aisée des états vibroniques, il est possible de prendre les spectres à basse température, ce qui affine, en général considérablement, la largeur spectrale des bandes vibroniques. Un affinement encore plus grand est obtenu par l'utilisation de matrices cristallisées aussi bien pour les transitions SS [SCH52] [SCH63] que pour certaines transitions TT [NOU66] [BOL67]. Mais alors, chaque transition électronique peut se résoudre en plusieurs composantes (effet SCHPOLSKII) dont le nombre varie pour un même soluté avec la concentration et le solvant, ce qui peut compliquer l'interprétation. L'utilisation d'un solvant vitreux refroidi à 100°K est une technique à la fois simple et suffisante en précision sur les longueurs d'onde par rapport aux possibilités actuelles des calculs théoriques ; elle est, de plus, suffisamment générale pour pouvoir être appliquée à un nombre de molécules assez élevé ce qui permet l'étude de séries de molécules homologues.

Pour mettre en évidence de nouvelles transitions triplet-triplet de très faible intensité, on a associé une technique de pompage optique intense, une température juste suffisante pour qu'il y ait accumulation des molécules dans l'état triplet et une qualité optique parfaite du milieu absorbant pour permettre la mesure précise de la densité optique d'un trajet de 20 cm.

Ceci est particulièrement important pour la mesure des temps de déclin de l'absorption TT. L'absorption normale à la même température et dans le même solvant a été déterminée avec un cryostat à température variable adapté au spectrophotomètre Cary 14.

Enfin, la mesure des taux de polarisation des transitions TT a nécessité la réalisation d'un autre montage avec pompage optique en lumière polarisée.

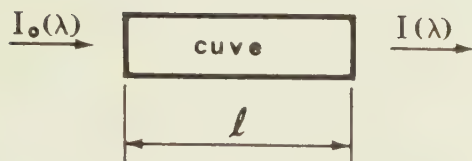
b) Mesure des absorptions transitoires :

L'absorption transitoire d'une solution excitée n'apparaît que dans la mesure où l'absorption normale diminue, ce qui peut être utilisé pour mesurer la population de l'état excité. Plusieurs autres méthodes ont été proposées. Il a déjà été souligné [AST67] que les méthodes indirectes faisant appel à des paramètres plus ou moins estimés conduisaient à des résultats peu fiables. Aussi avons-nous préféré utiliser la méthode la plus directe possible. Elle nécessite cependant l'hypothèse que toute molécule dans l'état triplet non soumise à une nouvelle excitation revient dans l'état fondamental après la mesure de la population triplet. C'est-à-dire que la réactivité de l'état T_1 est négligée à -160°C dans un alcool pâteux. Par contre, la photolyse de la molécule placée en S_0 ou en T_1 peut être importante sous irradiation. Il faut donc en tenir compte dans la méthode de mesure, à la fois pour distinguer parmi les bandes transitoires celles qui appartiennent vraiment au spectre TT, et pour déduire à partir des variations de concentration en singulet la population réelle du triplet. Celle-ci est égale à la diminution de la population (ou "dépopulation") de S_0 sous l'action du flash, diminution de laquelle il faut déduire la photolyse ; la population de T_1 utilisée en absorption T-T est égale à la "repopulation" de S_0 consécutive à la désactivation de T_1 qui a lieu une fois l'éclair d'excitation terminé.

Connaissant la concentration en triplet c_T , on calcule ϵ_T à partir des variations de densité optique sur une plaque spectrographique ou d'après le signal d'un photodétecteur placé derrière un monochromateur. Ces deux méthodes de détection sont complémentaires et seront utilisées. La première présente l'avantage considérable de permettre la mesure de l'ensemble d'un spectre avec un seul éclair d'excitation, ce qui réduit au minimum la photolyse et permet une bonne résolution dans le temps (quelques 10^{-5} sec). La méthode photo-électrique est plus précise, en principe, pour la mesure des variations de densité optique à une longueur d'onde donnée. Elle permet de suivre l'évolution de plusieurs bandes après le même éclair d'excitation, par l'utilisation d'une source spectroscopique continue. Elle est indispensable pour suivre simultanément le déclin d'une luminescence et d'une ou plusieurs variations d'absorption. Jusqu'à présent, les mesures des spectres transitoires avaient été faites presque uniquement dans les régions où la molécule n'avait pas d'absorption normale SS. Pour étendre les spectres TT vers l'ultra violet, nous avons cherché à obtenir de très fortes concentrations en triplet, c'est-à-dire le dépeuplement maximum de l'état S_0 . Dans les cas de superposition des spectres SS et TT, il faut connaître avec précision le spectre SS dans ces conditions et la valeur absolue de ϵ_s ainsi que la concentration totale des molécules. Deux méthodes ont été confrontées pour obtenir ces valeurs : la comparaison avec des plaques spectrographiques faites avec une cuve contenant le solvant pur, et la mesure directe en double faisceau au spectrophotomètre. Ceci exclut toute erreur importante.

Nous traiterons le cas général de la superposition des spectres SS, TT ou autres spectres dus à la formation de produits de photolyse. On admet que ceux-ci, à basse température, ont un déclin plus long que celui du triplet. C'est bien ce que l'expérience nous a montré dans la plupart des cas.

Méthode spectrographique



La lumière de mesure d'intensité $I_0(\lambda)$ traverse la cuve de mesure qui présente une densité optique globale

$d = d_s + d_T + r + p$ où $d_s = \epsilon_s c_s \ell$ et $d_T = \epsilon_T c_T \ell$ sont les absorbances dues aux singulets et aux triplets, et où r représente les pertes par réflexion et diffusion et p l'absorbance due aux produits de photolyse.

L'intensité transmise $I(\lambda)$ est reçue dans le spectrographe et provoque le noircissement de la plaque : $D(\lambda) = \gamma(\lambda) \log I(\lambda)t$

On a :

$$I = I_0 10^{-(d_s + d_T + p + r)}$$

$$\text{et } D = \gamma (\log I_0 t - d_s - d_T - p - r)$$

avant l'excitation, on a :

$$D^0 = \gamma (\log I_0 t - d_s^0 - r)$$

Juste après l'excitation, la densité d_T est maximum :

$$D' = \gamma (\log I_0 t - d_s' - d_T' - p - r)$$

Au bout d'un temps suffisant $d_T = 0$

On a alors :

$$D'' = \gamma (\log I_0 t - d_s'' - p - r)$$

On peut faire les différences :

$$\Delta D_1 = D^0 - D' = \gamma (d'_s - d^0_s + d'_T + p)$$

$$\Delta D_2 = D^0 - D'' = \gamma (d''_s - d^0_s + p)$$

$$\Delta D_3 = D'' - D' = \gamma (d'_s - d''_s + d'_T)$$

La mesure des ΔD au microdensitomètre et la détermination du γ des plaques par densitométrie classique permettent de tirer :

$$d'_T = \Delta D_1 / \gamma + (d^0_s - d'_s) - p$$

et

$$d'_T = \Delta D_3 / \gamma + (d'_s - d''_s)$$

En choisissant dans chaque cas particulier la longueur d'onde de mesure suivant les dispositions relatives des spectres pour avoir le maximum de précision, on peut déduire la concentration c_T puis les ϵ_T , en tenant compte des relations :

$$c = c'_s + c'_T + c_p ; c^0_s = c ; c''_s = c^0_s - c_p \text{ etc ...}$$

On trouve généralement une région où l'une des grandeurs d'_T , d^0_s , d'_s est nulle et pas les autres, ce qui permet de faire des mesures absolues.

Densitométrie - La courbe $\gamma(\lambda)$ a été déterminée plusieurs fois pour chaque type de plaque et pour chaque durée d'exposition (flash ou obturateur photo). Ceci a permis de s'assurer qu'en utilisant des conditions de développement toujours identiques, la variation de γ d'une plaque à l'autre était inférieure à l'incertitude de mesure globale tolérée.

Méthode photométrique

Le détecteur fournit un signal proportionnel à l'intensité de la lumière transmise $I(t)$. On a comme précédemment :

$$I(t) = I_0 \times 10^{-[d_s(t) + d_T(t) + p + r]}$$

$$\text{avec } d_s(t) = \epsilon_s c_s(t)l \quad d_T(t) = \epsilon_T c_T(t)l$$

On choisit $t = 0$ juste après l'excitation. Soit I_R l'intensité transmise avant l'éclair. Après l'éclair d'excitation, la population en triplet, supposée homogène dans la cuve, décline selon

$$c_T(t) = c_T(0)e^{-t/\tau}$$

A chaque instant après l'éclair on a : $c_T(t) + c_s(t) + c_p = c$, où c_p est la concentration des molécules disparues par photolyse et que l'on peut admettre très petite devant c .

On écrit le rapport :

$$\frac{I(t)}{I_R} = \frac{I_0 \cdot 10^{-[d_s(t) + d_T(t) + p + r]}}{I_0 \cdot 10^{-(d_{SR} + r)}} \quad \text{où } d_{SR} = \epsilon_s c l$$

Avec $d_{SR} - d_s(t) = \epsilon_s (c - c_s(t)) l = \epsilon_s c_T(t) l$ il vient :

$$\frac{I(t)}{I_R} = 10^{-(\epsilon_T - \epsilon_s) c_T(0) l \exp(-t/\tau)} \cdot 10^{-p}$$

$$\boxed{Y(t) = 10^{-\Delta d(0) \exp(-t/\tau)}}$$

$$\text{où } Y(t) = \frac{I(t)}{I_R} \cdot 10^p \text{ et } \Delta d(0) = (\epsilon_T - \epsilon_s) c_T(0) l$$

$$\text{on a } Y'(t) = 2,3 Y(t) \frac{\Delta d(0)}{\tau} \exp - (t/\tau)$$

$$\text{et } Y''(t) = \frac{Y'^2(t)}{Y(t)} - \frac{Y'(t)}{\tau}$$

La forme de la courbe $Y(t)$ dépend du signe de $\Delta d(0)$. Dans tous les cas, on peut graphiquement trouver τ par la relation simple :

$$\tau = \frac{-Y(t) \ln Y(t)}{Y'(t)}$$

On peut voir aussi que différentes valeurs de $\Delta d(0)$ d'un même spectre donnent des courbes identiques simplement décalées en abscisse. On en déduit une relation permettant de trouver la valeur relative des ϵ_T à deux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 , en se basant sur l'intervalle de temps Δt séparant les instants où les ordonnées des deux courbes $Y_{\lambda_1}(t)$ et $Y_{\lambda_2}(t)$ sont égales :

$$\frac{\epsilon_{T1} - \epsilon_{S1}}{\epsilon_{T2} - \epsilon_{S2}} = e^{-\frac{\Delta t}{\tau}}$$

Cas où $\Delta d(0) < 0$, c'est-à-dire $\epsilon_T < \epsilon_S$

On a la forme indiquée ci-dessous.

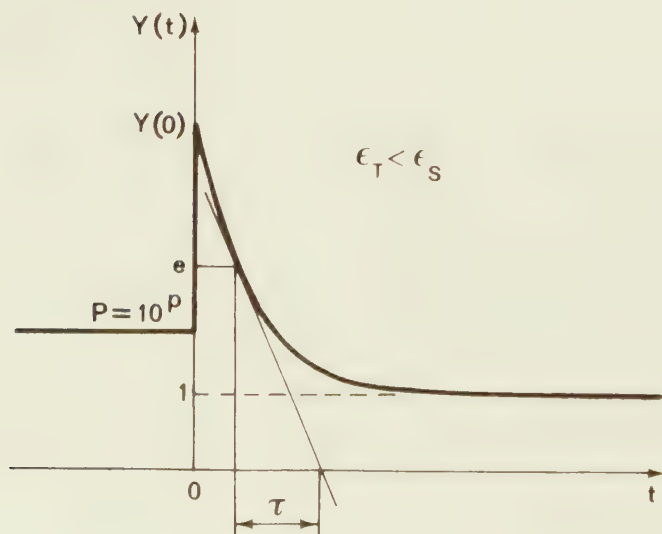


Fig. 1. Déclin de l'intensité transmise. La différence $(P-1)$ mesure l'absorption par les produits de photolyse.

Pour $Y(t) = e$, on a : $Y'(t) = \frac{-e}{\tau}$, la tangente donne directement le déclin, comme indiqué (fig. 1)

Dans le cas qui a heureusement lieu fréquemment dans les molécules que nous étudions ici, où il se trouve au moins une longueur d'onde pour laquelle $\epsilon_T \ll \epsilon_S$, on peut calculer la concentration initiale en triplet avec n'importe quel point de la courbe :

$$c_T(0) = \frac{\log Y(t) e \frac{t}{\tau}}{\epsilon_S}$$

Cas où $\Delta\alpha(0) > 0$, c'est-à-dire $\epsilon_T > \epsilon_S$

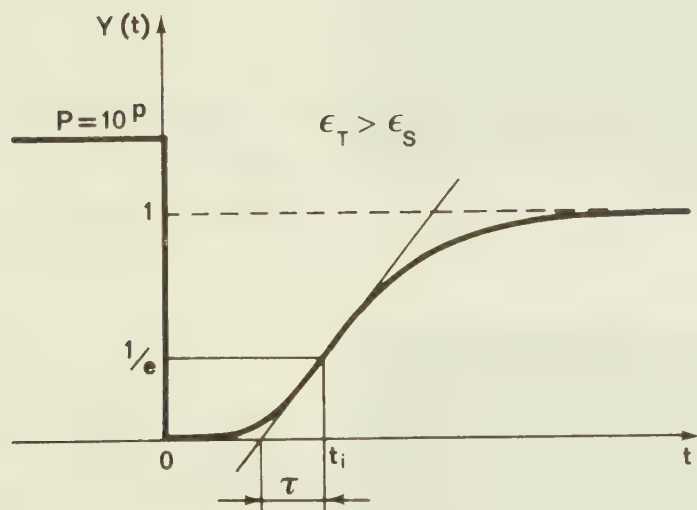
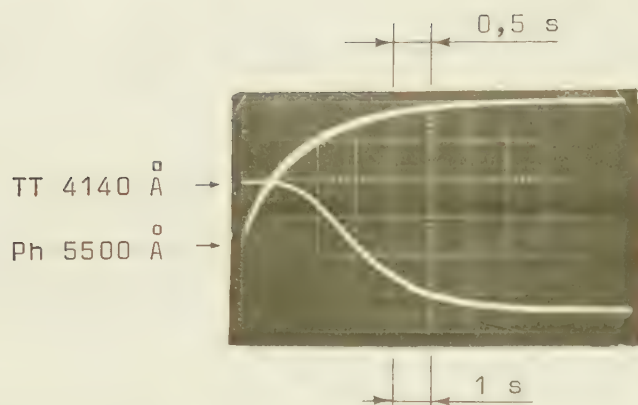


Fig. 2. Restauration de l'intensité transmise. La différence $(P-1)$ mesure l'absorption des produits de photolyse.

La courbe peut présenter un point d'inflexion pour $Y = 1/e$. On peut en déduire directement le déclin τ , la pente en ce point étant $Y' = \frac{1}{\tau e}$.

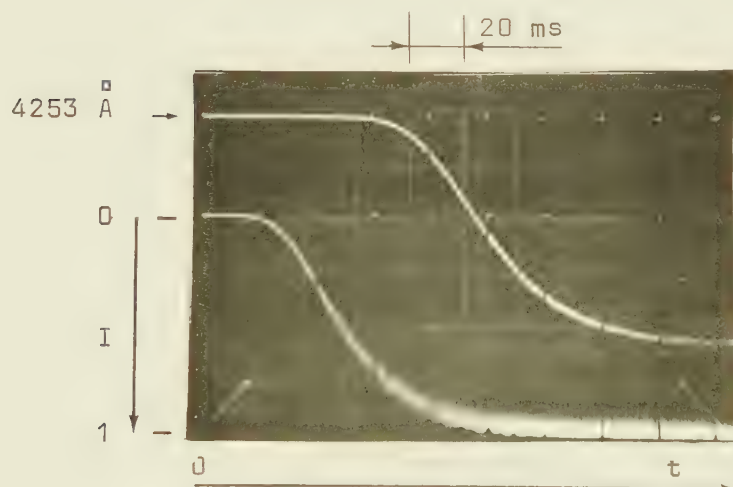


NAPHTALENE

$$\tau_T(4140 \text{ Å}) = 1,13 \text{ s}$$

$$\tau_P(5500 \text{ Å}) = 1,03 \text{ s}$$

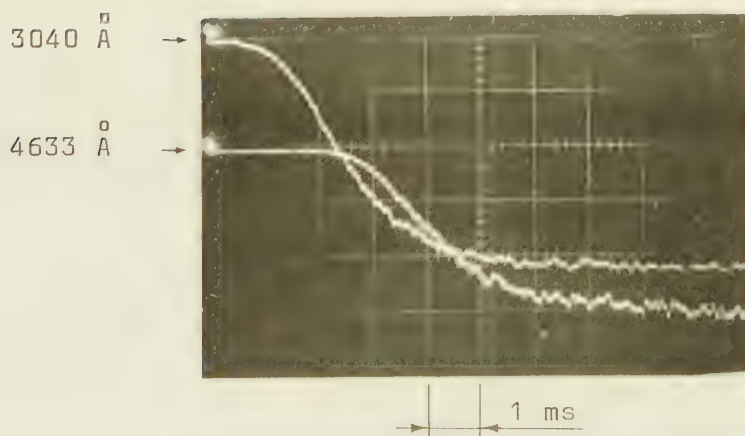
Comparaison du déclin de la phosphorescence et de la restauration de l'intensité lumineuse transmise par la cuve



ANTHRACENE

$$\tau_T(4253 \text{ Å}) = 19,6 \text{ ms}$$

$$\tau_T(3820 \text{ Å}) = 17,0 \text{ ms}$$



TETRACENE

$$\tau_T(3040 \text{ Å}) = 0,91 \text{ ms}$$

$$\tau_T(4633 \text{ Å}) = 0,87 \text{ ms}$$

Δt entre points d'inflexion : 1,61 ms

$$\text{d'où : } \frac{\epsilon_T(3040 \text{ Å})}{\epsilon_T(4633 \text{ Å})} = 0,17$$

Oscillogramme de l'intensité lumineuse transmise par la cuve à différentes longueurs d'onde, après l'éclair d'excitation

L'abscisse du point d'inflexion est :

$$t_i = \tau \ln 2,3 \Delta\alpha(0)$$

L'inflexion ne sera donc observée que si $\Delta\alpha(0) > 0,43$

Dans les deux cas, la valeur absolue de ϵ_T est donnée par :

$$\epsilon_T = \epsilon_S - \frac{e \frac{t}{\tau}}{c_T(0) \ell} \log Y(t)$$

On a donc à l'origine : $\epsilon_T = \epsilon_S - \frac{\log Y(0)}{c_T(0) \ell}$

ou, au point d'inflexion : $\epsilon_T = \epsilon_S + \frac{e \frac{t_i}{\tau}}{2,3 c_T(0) \ell}$

En pratique, l'inhomogénéité de température dans la cuve peut être une cause d'erreur assez considérable, car alors le déclin dépend d'une somme d'exponentielles. Il est donc nécessaire de faire les mesures selon différents procédés et, pour les comparer, tenir compte de l'instant où la mesure est faite.

c) Polarisation des bandes d'absorption TT

Principe de la mesure

On sait qu'on peut relier la dépolarisation de la fluorescence (ou le dichroïsme à partir de l'état excité) à l'angle θ que font les directions des moments dipolaires des transitions impliquées dans l'absorption et dans l'émission (ou dans l'absorption à partir de l'état excité) F. PERRIN [PER29] a montré que le degré de polarisation P défini par :

$$P = \frac{I_{||} - I_{\perp}}{I_{||} + I_{\perp}}$$

s'exprime en fonction de θ :

$$P = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{\cos^2 \theta + 3}$$

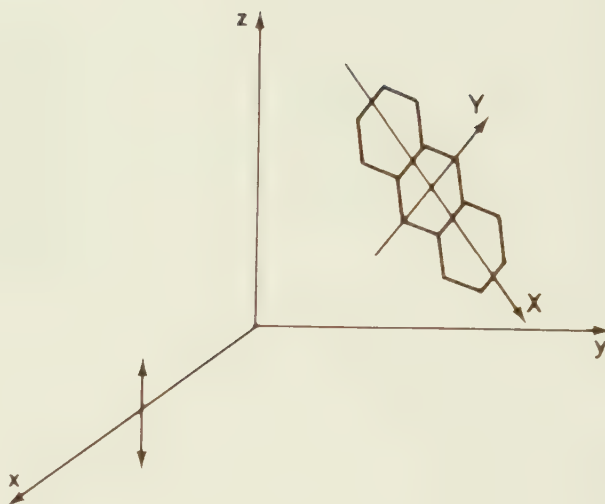


Figure 3.

où $I_{||}$ et $I_{\perp}$ sont les intensités de fluorescence mesurées avec une direction de polarisation respectivement parallèle et perpendiculaire à celle de l'excitation.

La généralisation de cette méthode à différents problèmes d'émission et d'absorption, a été faite par ALBRECHT [ALB61] sous le nom de "photosélection".

Lorsqu'il s'agit de la mesure d'une absorption à partir de l'état métastable, on peut définir P à partir des densités optiques D mesurées dans deux directions de polarisation rectangulaires :

$$P = \frac{D_{||} - D_{\perp}}{D_{||} + D_{\perp}}$$

où $D_{||}$ et $D_{\perp}$ sont liées aux coefficients d'extinction triplet-triplet correspondants par : $D = \epsilon_T c^* \ell$, c^* étant la concentration (supposée uniforme) des molécules dans l'état métastable, et ℓ la longueur du parcours de la lumière d'analyse.

Les mesures peuvent être faites en lumière incidente polarisée ou non. Quelques valeurs théoriques de P sont résumées tableau 8 en fonction des axes de la figure 3. La construction des fonctions d'onde moléculaires polyélectroniques à partir des orbitales atomiques $2p_x$ des carbones d'une molécule appartenant au groupe D_{2h} , conduit à des transitions polarisées soit selon le petit axe (Y), soit selon le grand axe (X).

Tableau 8. Valeurs théoriques de P pour une lumière incidente dirigée selon x (d'après ALBRECHT [ALB61]). La transition d'excitation $S_1 \leftarrow S_0$ est polarisée selon Y.

Direction de Polarisation de la Transition TT	Lumière incidente non polarisée		Lumière incidente polarisée selon z	
	Direction d'observation		Direction d'observation	
	y	x	y	x
	-	-	-	-
Y	$+\frac{1}{3}$	0	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$
X	$-\frac{1}{7}$	0	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$

En pratique, ces valeurs idéales ne peuvent être obtenues en raison des multiples facteurs de dépolarisation qui interviennent dans la mesure : défaut de parallélisme des faisceaux d'excitation et de mesure, polariseur imparfait, mouvements résiduels des molécules etc ...

Cas de l'anthracène

Si on montre que l'incertitude sur P est inférieure à l'écart entre la valeur trouvée et la valeur 0, alors on peut attribuer à la transition l'une des deux seules directions de polarisation prévues par la théorie.

On peut prévoir la valeur de P que l'on devrait obtenir en excitant l'anthracène dans la bande 0-0 de la transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$: les transitions TT' aboutissant à des niveaux de symétrie A_g et B_{1g} seront respectivement associées à des valeurs théoriques de P (pour un faisceau incident polarisé suivant z) de $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{3}$.

La bande 0-0 de la transition $S_1 \leftarrow S_0$ ne fait que 50 Å de large à 20°C et seulement 35 Å à -169° C. Il n'existait pas de source lumineuse capable d'envoyer un flux d'énergie suffisant dans une bande passante si faible pour maintenir une population appréciable d'anthracène dans l'état triplet, en raison de sa faible durée de vie. Aussi a-t-on pensé à utiliser pour le pompage l'ensemble de la structure vibrationnelle de la transition $S_1 \leftarrow S_0$. Il faut alors que la polarisation de l'absorption $S_1 \leftarrow S_0$, qui s'étend de 3800 à 2900 Å, soit la même que celle de la bande 0-0. La mesure de la polarisation relative du spectre d'absorption a été faite par ZIMMERMANN et JOOP [ZIM60]. Ils ont montré que le taux de polarisation de la fluorescence a le même signe pour toute la région d'absorption située entre 3750 Å et 3000 Å. La résultante de polarisation de la transition vibronique d'absorption est imposée par la symétrie des états électroniques et par la symétrie de la vibration moléculaire. Ces auteurs attribuent la structure vibrationnelle de l'état S_1 à deux vibrations A_g (de fréquence 1400 et 500 cm⁻¹) et à une vibration B_{1g} (900 cm⁻¹) d'intensité négligeable. On peut donc admettre que la photosélection peut se pratiquer dans toute cette région et que la direction privilégiée sera celle de la transition ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_g$, c'est-à-dire le petit axe (Y) de la molécule. La présence d'une autre transition électronique (bande L_b de PLATT) qui est probable dans cette même région, ne modifie pas cette conclusion en raison de sa faible intensité.

2) DESCRIPTION des MONTAGES

a) Mesure des spectres d'absorption à température variable

Un cryostat simple utilisant la technique du "doigt" froid a été réalisé pour obtenir une valeur précise des ϵ_s (dans une gamme de température ajustable de + 20 à - 180°C). La variation de température est obtenue à l'aide d'une résistance chauffante. La température repérée par un thermo-couple plongeant dans la solution peut ainsi être stabilisée à $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Le cryostat est placé sur le trajet échantillon du Cary 14. Un premier spectre est enregistré avec la solution, un deuxième avec le solvant pur. La différence point par point donne le spectre moléculaire. Le trajet d'absorption varie de 1 à 10 mm, au moyen de disques de silice introduits dans la cuve (fig.4). On admet dans ces mesures que les caractéristiques du solvant (notamment l'indice de réfraction) sont reproductibles.

b) Spectrographie de l'absorption transitoire

Une cuve en silice (ou en pyrex pour l'anthracène et le tétracène), cylindrique, rodée intérieurement au diamètre de 10 mm et de longueur 33 cm, contient la solution alcoolique refroidie à -160°C entre deux pistons de suprasil rodés et de 6 cm de longueur (fig.5). La contraction du solvant de $17 \pm 1 \%$ est compensée par le déplacement des pistons, ce qui élimine toute contrainte à froid et maintient le produit cl constant. Cette disposition est avantageuse car elle met directement en évidence l'affinement de la raie par refroidissement. L'utilisation de plus de deux pistons permet de faire varier le trajet d'absorption de $\approx 0,1$ à 210 mm. La cuve peut être irradiée latéralement par l'éclair fourni par deux tubes au xénon VQX 1021 placés dans un réflecteur bielliptique et pouvant dissiper jusqu'à 1000 joules par décharge (20 μF , 10 kv), en 20 à 100 μs suivant l'inductance utilisée (50 à 200 μH) (fig.6). L'énergie effectivement disponible dans la cuve a été mesurée par calorimétrie. On trouve une énergie lumineuse utilisable de 43J pour un éclair dissipant 500 J électriques. En admettant que la répartition spectrale, au moins dans la région UV, soit voisine de celle d'un corps noir à 6700°K (le maximum d'émission de l'éclair est à 4300 Å), on peut avoir une idée de la densité spectrale d'énergie disponible dans la cuve (tableau 9).

Tableau 9. Répartition spectrale de l'énergie d'excitation.

Région spectrale λ (Å)	Energie lumineuse par éclair		Nombre de photons correspondant	
	%	Joules	Nombre	Einstein
2300 - 2700	2,4	1,0	$1,3 \times 10^{18}$	2×10^{-6}
2300 - 2900	4,2	1,8	$2,5 \times 10^{18}$	4×10^{-6}
2300 - 3800	14	6,0	$9,6 \times 10^{18}$	16×10^{-6}

Le spectre d'absorption transitoire est photographié avant, juste après et un certain temps après l'éclair excitation. La lumière d'analyse blanche et parallèle, qui traverse la cuve dans sa longueur, provient soit d'un flash Verre et Quartz VQX65 muni d'un diaphragme de diamètre 2 mm, soit d'une lampe Osram au xénon XB0150 W continue, ou bien d'une lampe à incandescence quartz-iode basse tension. Dans ces deux derniers cas, un obturateur photographique permet de découper un éclair de durée réglable. Un retardateur, commandé par une photodiode regardant le flash d'excitation, permet de décaler le flash spectroscopique ou l'obturateur d'un temps variant de 300 μ s à 1 seconde après l'excitation.

Un disque tournant devant la fente du spectrographe permet de masquer la lumière diffusée d'excitation. La synchronisation est assurée par une photodiode.

Le spectrographe HILGER et WATTS "Medium", à prisme de quartz, reçoit les plaques Kodak B 10, II L ou 1M suivant la région spectrale de 2100 à 9600 Å. Les plaques sont étudiées au microdensitomètre CDC type MD3. La différence point par point, faite sur le densitogramme, donne le profil de la bande transitoire.

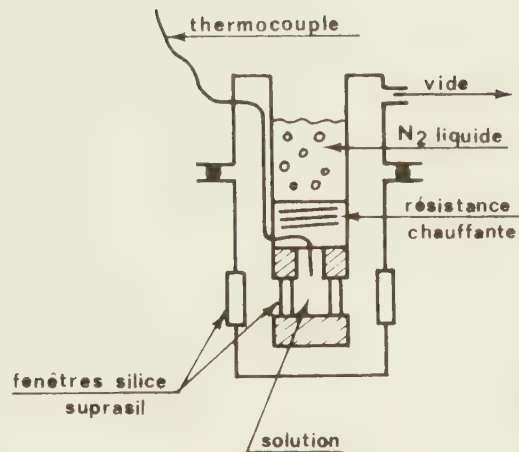


Figure 4 - Cryostat d'absorption à température variable.

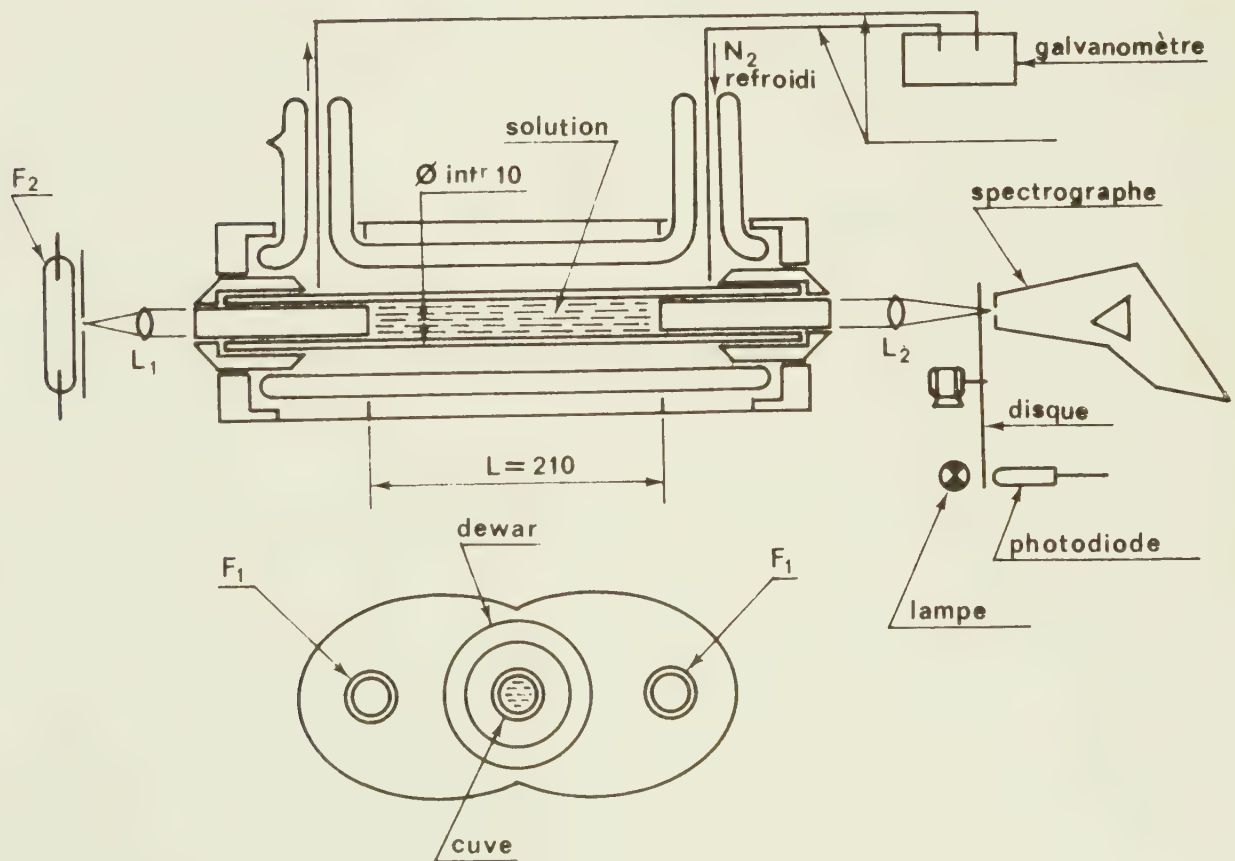
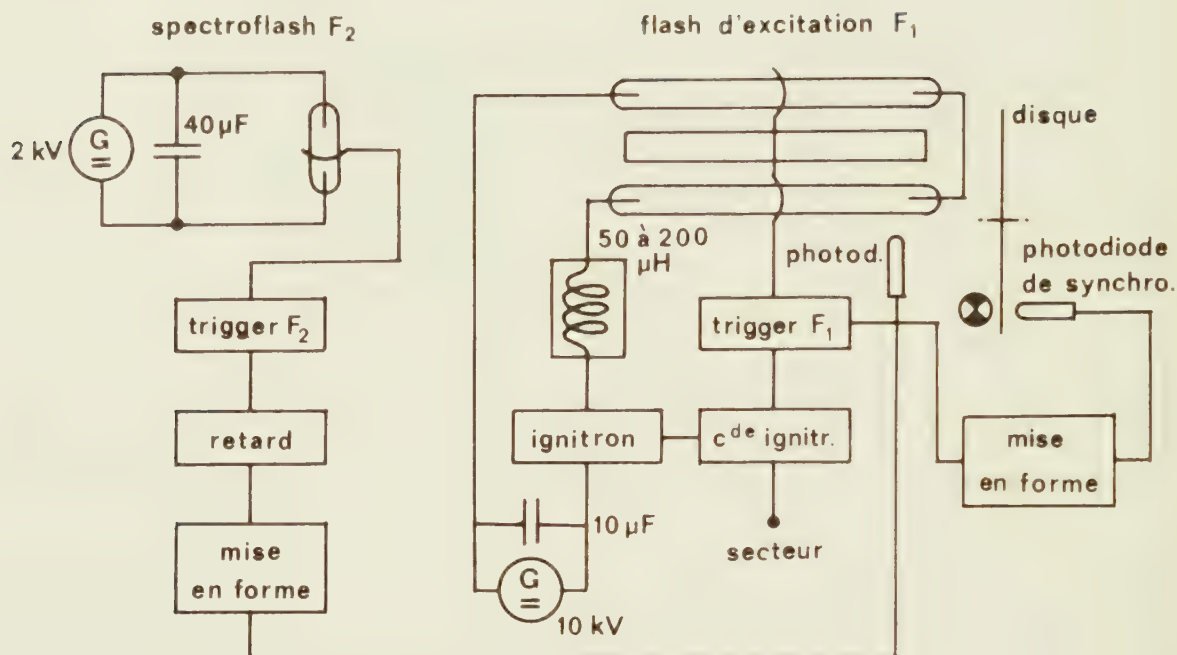


Figure 5 - Montage d'absorption transitoire - Schéma optique.

MONTAGE A DOUBLE FLASH



MONTAGE A LAMPE CONTINUE

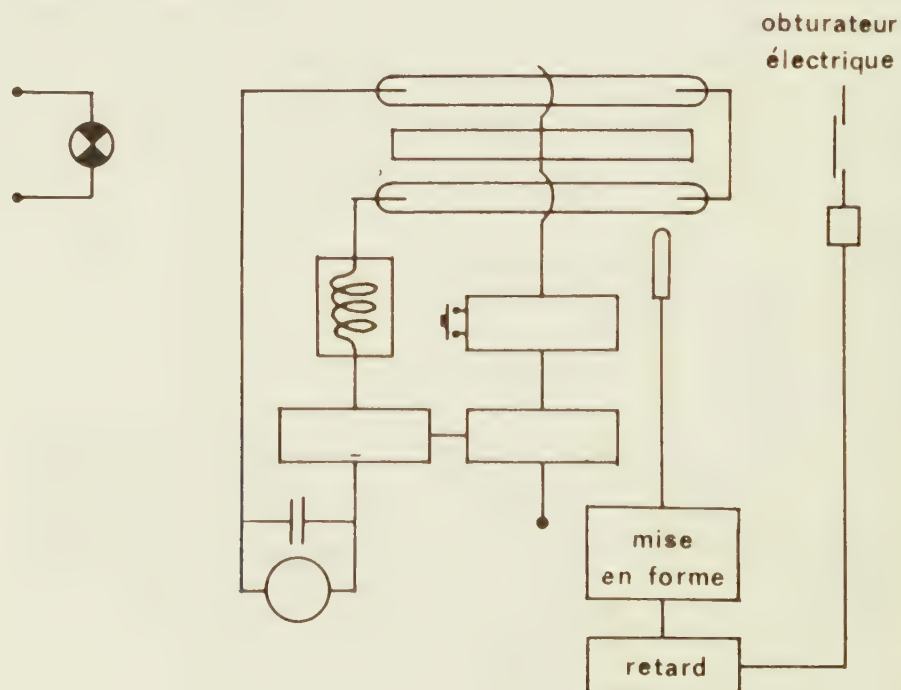


Figure 6 - Montage d'absorption transitoire - Schéma électronique.

Choix des solvants - L'obtention d'un milieu vitreux, ayant une bonne qualité optique à basse température ainsi qu'une bonne transparence de l'ultra-violet à l'infra-rouge pour 20 cm d'épaisseur et ne craquant pas sous irradiation, demande quelques précautions. La plus grande partie des spectres présentés dans ce travail ont été obtenus avec un mélange éthanol-méthanol (3 : 1). Pour des températures inférieures à 100°K, on a utilisé un mélange 1 : 1 de méthylcyclohexane et de 3-méthylpentane. Dans l'étude du tétracène, peu soluble dans les alcools, un mélange 3 : 1 : 4 d'éthanol, méthanol et tétrahydrofurane a été utilisé entre - 160 et - 170° C.

c) Etude des spectres de luminescence

Le montage décrit au paragraphe précédent a été utilisé pour photographier les fluorescences et phosphorescences nécessaires pour déterminer exactement l'énergie des niveaux émetteurs dans les mêmes conditions. On a utilisé, pour confirmer les longueurs d'onde d'émission à 77° K, un autre montage [MEY63] permettant d'obtenir très rapidement le spectre de phosphorescence grâce à un flash répétitif synchronisé avec le spectrophotomètre Cary 14. Une version améliorée, permettant la mesure des déclins de phosphorescence, a été réalisée par O. de WITTE et décrite en détails [DEW66].

d) Mesure des déclins des absorptions transitoires

Le même appareillage qu'au paragraphe 2b est utilisé en remplaçant la plaque photographique par des fentes mobiles reliées par des fibres optiques, ou des tubes réfléchissants, à quatre photomultiplicateurs. On peut ainsi suivre le déclin simultané de quatre bandes d'absorption ou d'émission. Pour les bandes d'absorption, on utilise une source spectroscopique continue, lampe quartz-iode ou lampe xénon 150 W, avec éventuellement des filtres placés contre la fente du spectroscope et devant les photomultiplicateurs et destinés à réduire la lumière parasite diffusée à l'intérieur du spectrophotomètre lorsque la mesure est

faite à une longueur d'onde très différente de celle du maximum d'émission de la lampe. L'observation simultanée d'une absorption et de la phosphorescence se fait en bloquant, à l'aide de filtres colorés placés sur la lampe continue, les radiations émises par cette lampe à la longueur d'onde de la phosphorescence. Le signal des photomultiplicateurs est envoyé sur un oscilloscope double trace et photographié.

e) Détermination des polarisations triplet-triplet

On utilise le cryostat décrit au paragraphe a. Le faisceau de lumière d'excitation I_1 , provenant d'une lampe au xénon 450 W placée devant un miroir concave, est légèrement convergent. Il traverse un filtre liquide de 5 cm (SO_4Cu dans H_2O à 40 g/l), un filtre de WOOD, une feuille Polaroid UV P_1 , la fenêtre de silice du cryostat et se focalise sur la cuve (fig.7).

Un disque tournant à 2850 t/mn occulte le faisceau d'excitation pendant environ 1/5 de tour et simultanément place devant la cuve une surface métallique réfléchissante conique qui renvoie à 90° le faisceau de mesure I_2 , monochromatique et polarisé par une autre feuille Polaroid UV P_2 sur un photomultiplicateur. L'intensité moyenne fournie par ce dernier est mesurée par un galvanomètre.

Mesure - On élimine l'effet des polarisations parasites introduites par le montage en recherchant les deux directions rectangulaires du polariseur P_2 conduisant à la même intensité (à 1 % près) du courant débité par le photomultiplicateur. Puis on aligne le polariseur P_1 sur l'une de ces deux directions. La transmission de la solution avec et sans excitation I_1 est alors notée pour chaque direction de P_2 , en tenant compte de la lumière parasite tombant sur le photomultiplicateur provenant de I_1 (mesurée en absence de I_2).

Avec le solvant utilisé, il n'existe qu'une région étroite de température entre -168 et -171°C qui permet de faire la mesure. Elle est limitée d'un côté par l'apparition de la biréfringence par contrainte dans la solution, de l'autre par la disparition de la phosphorescence.

Pour que la mesure de la transmission ait une signification, il faut que la répartition des molécules triplet dans la solution soit homogène, c'est-à-dire que la densité optique de la solution pour l'excitation singulet-singulet soit suffisamment faible. On s'est assuré qu'il en est bien ainsi en diminuant la concentration totale jusqu'à ce que la densité optique triplet-triplet soit proportionnelle à la concentration totale. Pour l'anthracène dans une cuve de 1 cm, ceci est obtenu pour des concentrations inférieures à 5×10^{-5} M/l. L'expérience montre cependant que P ne change presque pas pour des concentrations bien supérieures.

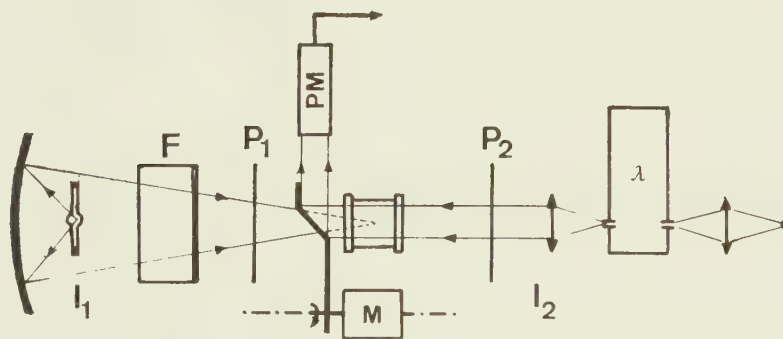


Figure 7 - Schéma du dispositif de mesure de la polarisation des transitions TT.

3) Produits utilisés

Composés aromatiques et dérivés

Benzène	Eastman Kodak 777 spectrograde ; Merck 9646 pour chromatographie en phase gazeuse
Perdeutérobenzène	Service des molécules marquées, C.E.A. Enrichissement isotopique : 99,5 %
p-Xylène	Produit Merck 3799, substance de référence pour chromatographie en phase gazeuse.
Toluène	Produit Merck 8325, spectrograde.
Durène	Produit Fluka, recristallisé quatre fois dans l'éthanol.
Hexaméthylbenzène	Eastman Kodak, recristallisé quatre fois dans l'éthanol F = 166-168 °C
Biphényle	Produit Eastman Kodak 721. Recristallisé quatre fois dans l'éthanol, puis cinq passages lents de fusion de zone. F = 69-70°C.
Naphtalène	Pilot chemical. Pour scintillation Eastman Organic Chemical 168. Fusion de zone. 6 passages.
Perdeutéronaphtalène	Service des molécules marquées. C.E.A.
1-Méthyl-naphtalène	Aldrich Chemical Co M 5680-8 puriss. (liquide incolore, pas de fluorescence bleue de l'indole)
2- Méthyl-naphtalène	Produit Fluka 67890. Recristallisé quatre fois dans l'éthanol, puis fusion de zone, 12 passages lents. F = 35-36°C.
1-4 di-Méthyl-naphtalène	Fluka purum n° 40790.

Anthracène	Eastman Kodak - Synthétique H 480.
Perdeutéro anthracène	Molécules marquées CEA-DMMM3. Enrichissement isotopique : 98,3 %
2-Méthyl-anthracène	Produit Schuchardt - ME 119 F = 207°C (poudre jaunâtre)
9-Méthyl-anthracène	Produit Schuchardt - ME 120 (poudre jaune)
9,10-diphényl-anthracène	Produit K et K n° 5768, recristallisé quatre fois dans éthanol (poudre d'aspect vert : fluorescence bleue + coloration jaune) F = 249-250°C.
Phénanthrène	Eastman Kodak, recristallisé quatre fois.
Tétracène	Purifié et gracieusement fourni par G.J. SLOAN (Central Research Department, E.I. du Pont de Nemours and Co), contient un maximum de 0,02 % d'impuretés d'après chromatogramme en gaz vapeur (Paillettes orange vif, aspect métallique).

Solvants

Ethanol	Merck pour spectroscopie UVASOL 95 %
Méthanol	Eastman Organic Chemical S 467 spectrograde.
Méthylcyclohexane	Eastman Organic Chemical S 946 spectrograde.
2-Méthyltétra-hydro-furane	Fluka, purum 55817
3-Méthyl-pentane	Produit Fluka technique. Purifié par méthode voisine de celle donnée par GODFREY et PORTER [GOD66] On traite 500 cc avec 50 cc NO_3H concentré pendant 48 heures, sous agitation mécanique, on décante dans une ampoule. L'acide est jaune. On refait un nouveau traitement avec 50 cc NO_3H et décantation - l'acide est plus clair. On reprend après décantation les 500 cc de 3MP qu'on traite par 50 cc SO_4H_2 concentré pendant 96 heures. On décante - l'acide est rouge. On refait un traitement avec 50 cc SO_4H_2 - on décante - l'acide est clair. On lave à l'eau bidistillée cinq fois après secouage et décantation. On sèche par contact avec Cl_2Ca pendant un jour. On sèche ensuite par contact avec SO_4Na_2 pendant un jour. On sépare par décantation et on passe le 3MP sur une colonne $\varnothing$ 2,5mm, h = 35cm de gel de silice. Le produit est ensuite distillé.

4) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Il est utile de comparer l'efficacité du dispositif d'excitation pour les différentes molécules. Ceci permettra en effet d'expliquer l'anomalie, plusieurs fois soulignée dans la littérature, de l'apparente absence d'absorption TT des composés à un seul cycle aromatique. Cette comparaison n'est possible que si une fraction importante des molécules est transformée en triplet mais, jusqu'ici, la plupart des mesures spectroscopiques avaient été faites sous faible excitation.

Sauf indications contraires, tous les résultats rapportés dans ce chapitre ont été obtenus dans le solvant éthanol-méthanol (3:1) à une température nominale de -150 à -160°C . En réalité un gradient de température de quelques degrés existe le long de la cuve et les valeurs absolues de la température ne peuvent être précisées. Cela est d'ailleurs de peu d'importance pour ce travail grâce au procédé de mesure simultanée des déclins à plusieurs longueur d'onde. Ce gradient de température est négligeable pour les mesures utilisant des trajets d'absorption de 1 ou 2 cm seulement. Les spectres complets donnés sont les résultats du dépouillement au microdensimètre enregistreur de plusieurs dizaines de plaques spectrographiques pour chaque composé. Les concentrations utilisées vont de 10^{-7} à 10^{-2}M/l et le trajet d'absorption de 0,1 à 210 mm.

a) Dépopulation transitoire du fondamental

Dans le montage décrit paragraphe 2b, une solution d'anthracène peut être totalement excitée, c'est-à-dire que les bandes SS disparaissent complètement. Avec le naphthalène, la dépopulation n'est pas totale. La réapparition de l'opacité montre que 65 % des molécules ont été accumulées dans l'état triplet. Le benzène, par contre, ne montre aucune diminution réversible des bandes SS dépassant l'incertitude de mesure. Les mesures sont perturbées dans ce dernier cas par l'apparition d'un fond continu d'absorption dont une partie est transitoire et une autre permanente.

Pour rendre compte de ces différences de comportement, il suffit de calculer le nombre de photons effectivement absorbés par chaque type de molécule. Aux faibles densités optiques transversales de la cuve, ce nombre est proportionnel, pour chaque fréquence ν , au coefficient d'absorption molaire ϵ_ν :

$$\Delta I_\nu = I_{0\nu} (1 - 10^{-\epsilon_\nu c \ell}) \simeq 2,3 I_{0\nu} \epsilon_\nu c \ell$$

où ΔI_ν et $I_{0\nu}$ sont les densités spectrales de photons absorbés et disponibles, c la concentration en mole.litre⁻¹, ℓ l'épaisseur équivalente de la cuve en cm, ϵ_ν le coefficient d'absorption molaire en litre.mole⁻¹.cm⁻¹.

En intégrant sur bande d'absorption, à l'intérieur de laquelle on considère que la fréquence varie peu, on a :

$$\int \Delta I_\nu d\nu = \Delta N = 2,3 c \ell I_0 \int \epsilon_\nu d\nu = 2,3 c \ell \frac{N}{\Delta \nu} \int \epsilon_\nu d\nu$$

où I_0 est la densité spectrale moyenne de photons disponibles dans la bande d'absorption, $\Delta \nu$ le domaine spectral d'intégration, ΔN le nombre total de photons absorbés, N le nombre de photons disponibles dans le domaine d'intégration (d'après tableau 9 p.48)

Etant donné la rapide diminution de la densité spectrale de l'éclair vers l'UV, on ne prend en considération pour le calcul que la première bande d'absorption intense.

La concentration utilisée est calculée de façon que la densité optique longitudinale de la cuve soit $\simeq 1$ pour le maximum de la bande d'absorption utilisée. La densité transversale est donc toujours faible. La proportion P de molécules ayant absorbé est donnée par :

$$P = \frac{\Delta N}{Vc} = 2,3 \frac{\ell N}{V \Delta \nu} \int \epsilon_\nu d\nu$$

où V est le volume de la cuve en litre.

On obtient ainsi les valeurs rassemblées tableau 10.

Le flux de photons d'excitation est nettement surabondant pour l'anthracène. Au contraire, pour le benzène, une seule molécule sur cent est excitée et la dépopulation ne peut être observée même si le rendement de formation de triplet est voisin de l'unité.

Il est donc clair que le benzène est, à cause de son spectre d'absorption normal, très difficile à exciter, et que cette raison est suffisante pour expliquer les difficultés de mesure de son spectre d'absorption TT.

Tableau 10 - Calcul de la proportion des molécules excitables à chaque éclair dissipant 500 J électriques. Les molécules sont en solution alcoolique à -160°C .

	conc. m/l	bande principale		$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\int \epsilon_{\nu} d\nu$ $\text{l m}^{-1} \text{cm}^{-2}$	Proportion calculée des molécules excitables	Dépopu- lation obser- vée
		λ ($\text{\AA}$)	ϵ_{max}				
Benzène	$1,6 \cdot 10^{-4}$	2540	280	7500	$3,2 \cdot 10^5$	0,6 %	0 %
Naphtalène	$1 \cdot 10^{-5}$	2769	7800	8500	$300 \cdot 10^5$	100 %	65 %
Anthracène	$3,8 \cdot 10^{-6}$	3783	13800	8500	$255 \cdot 10^5$	370 %	100 %

b) Critère de différenciation des transitions électroniques TT.

On donnera pour plusieurs molécules les spectres d'absorption SS et TT obtenus dans les mêmes conditions. En se basant sur les interprétations admises pour les spectres SS, l'absorption TT peut souvent se résoudre, au seul vu du spectre, en plusieurs transitions vibroniques nettement distinctes par leur longueur d'onde et leur intensité.

Une transition électronique ne s'étend pas sur plus de 5 à 7000 cm^{-1} . Toutefois, dans le cas de superposition de plusieurs transitions, notamment de bandes interdites, une interprétation unique ne s'impose pas toujours, et le choix de l'origine de la transition est délicat. Quelques critères simples permettent une première classification empirique des bandes en transitions vibroniques. Ces critères sont rappelés ci-dessous. Les résultats des interprétations empiriques provisoires qui en découlent sont donnés dans les tableaux 13-16-18 et 22. Elles seront confrontées aux résultats théoriques dans la partie IV.

Pour ces grosses molécules comportant un grand nombre d'électrons, l'excitation d'un seul électron π modifie peu la densité électronique. On peut s'attendre à ce que la géométrie des états excités soit très voisine de celle de l'état initial. On peut donc prévoir, en vertu du principe de Franck-Condon des bandes 0-0 prédominantes pour les transitions intenses (orbitalement permises).

Les différentes composantes de vibration d'une même transition électronique peuvent alors se déduire par l'espacement quasi-constant des bandes dues à la faible anharmonicité observée dans ces molécules (l'anharmonicité est difficilement mesurable en raison de la largeur des bandes et de l'imprécision des mesures). L'intensité de ces composantes décroît régulièrement à partir de la 0-0. Leur intervalle correspond à une fréquence totalement symétrique.

Pour les transitions de faibles intensités, la répartition d'intensité dans les bandes de vibration dépend de la perturbation qui rend la transition permise.

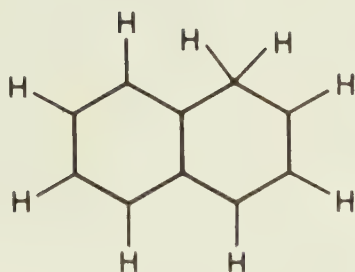
c) Naphtalène et dérivés méthylés

Le spectre d'absorption transitoire observé avec le naphtalène comporte 4 régions distinctes.

a) - Quatre à cinq bandes faibles de 6300 à 4500 $\text{\AA}$

- b) - Une structure vibrationnelle de bandes intenses de 4200 à 3500 Å.
- c) - Deux à trois bandes moyennes de 3500 à 3200 Å
- d) - Une absorption très intense en bande large de 3000 à 2300 Å

Seules les bandes du groupe b avaient déjà été observées et attribuées à l'absorption triplet-triplet. Parmi les autres groupes, les bandes c présentent des caractéristiques particulières d'intensité et de déclin. Leur taux d'apparition est différent de celui des autres groupes. La densité optique des bandes TT atteint un maximum en fonction de l'énergie croissante de l'éclair d'excitation, tandis que les bandes c augmentent proportionnellement (fig.8). Quand la concentration en naphthalène est portée de 10^{-5} à 10^{-4} m/l, le rapport d'intensité des bandes b et c est modifié et à 10^{-3} m/l, les bandes c ne sont plus détectables. Le déclin des bandes c est plus long de $\sim 15\%$ que celui des bandes b. Il est donc clair que ces bandes b et c ne sont pas issues du même niveau. Le déclin des bandes b est le même que celui de la phosphorescence (tableau 11) et leur attribution au spectre TT est donc confirmée. Les bandes du groupe c, dont la plus intense a son maximum à 3332 Å, ont été observées avec plusieurs échantillons de naphthalène de pureté différente. Des bandes analogues ont été observées avec le perdeutéro-naphthalène, le 1-méthyl-naphthalène et le 2-méthyl-naphthalène avec des maxima respectivement en 3322, 3352, et 3375 Å. Ce déplacement spectral semble exclure que ces bandes puissent être dues à un produit formé par photolyse sensibilisée du solvant. Il s'agit donc probablement d'un produit de photoréaction du soluté. HUNZIGER [HUN69] a récemment observé, avec le naphthalène gazeux, des bandes assez intenses vers 3300 Å avec plus de détails que PORTER et WRIGHT [POR54]. Une bande à 3400 Å apparaît également par radiolyse pulsée de la vapeur (JOHNSON et SAUER) [JOH69].



α -hydronaphtyl

L'appartenance de ces bandes au spectre TT était déjà douteuse pour PORTER et WRIGHT, car elles n'existent pas dans le spectre mesuré en solution. Les bandes que nous observons ne sont pas dues au triplet du naphthalène.

Il en est probablement de même à l'état gazeux. L'existence d'un radical tel que l'hydronaphtyl ne peut être

exclue. Des transitions assez intenses ($f \sim 0,05$ et $0,2$) sont prévues dans cette région par SHIDA et HANAZAKI [SHI70] pour l' α -hydronaphtyl

Les bandes intenses du groupe d, ainsi que les bandes faibles a, sont bien dues au spectre TT, comme le montre leur déclin (tableau 11).

Malgré de nombreux essais, aucune absorption n'a pu être détectée entre 6300 et 9500 Å où l'on pouvait attendre une transition faible. La limite de sensibilité de la méthode photographique permet d'affirmer que le naphthalène et ses dérivés ne présentent pas dans cette région de bandes transitoires ayant un ϵ_T supérieur à 30.

Les dérivés méthylés donnent des résultats en tous points comparables à ceux du naphthalène, avec un décalage bathochrome, dû aux groupes méthyles, qui est bien visible sur la figure 13. La bande intermédiaire 4000 Å dans le naphthalène est progressivement masquée par l'élargissement des bandes principales.

MELHUISE [MEL69] a récemment observé les deux premières bandes faibles à 5720 Å et 5265 Å dans le polyméthylmétacrylate à 294°K. Il donne également des spectres pour le 1-méthyl-naphthalène et le 2-méthyl-naphthalène. Le premier montre une bande à 6250 Å qui ne correspond pas avec nos résultats. Le deuxième ne présente aucune structure.

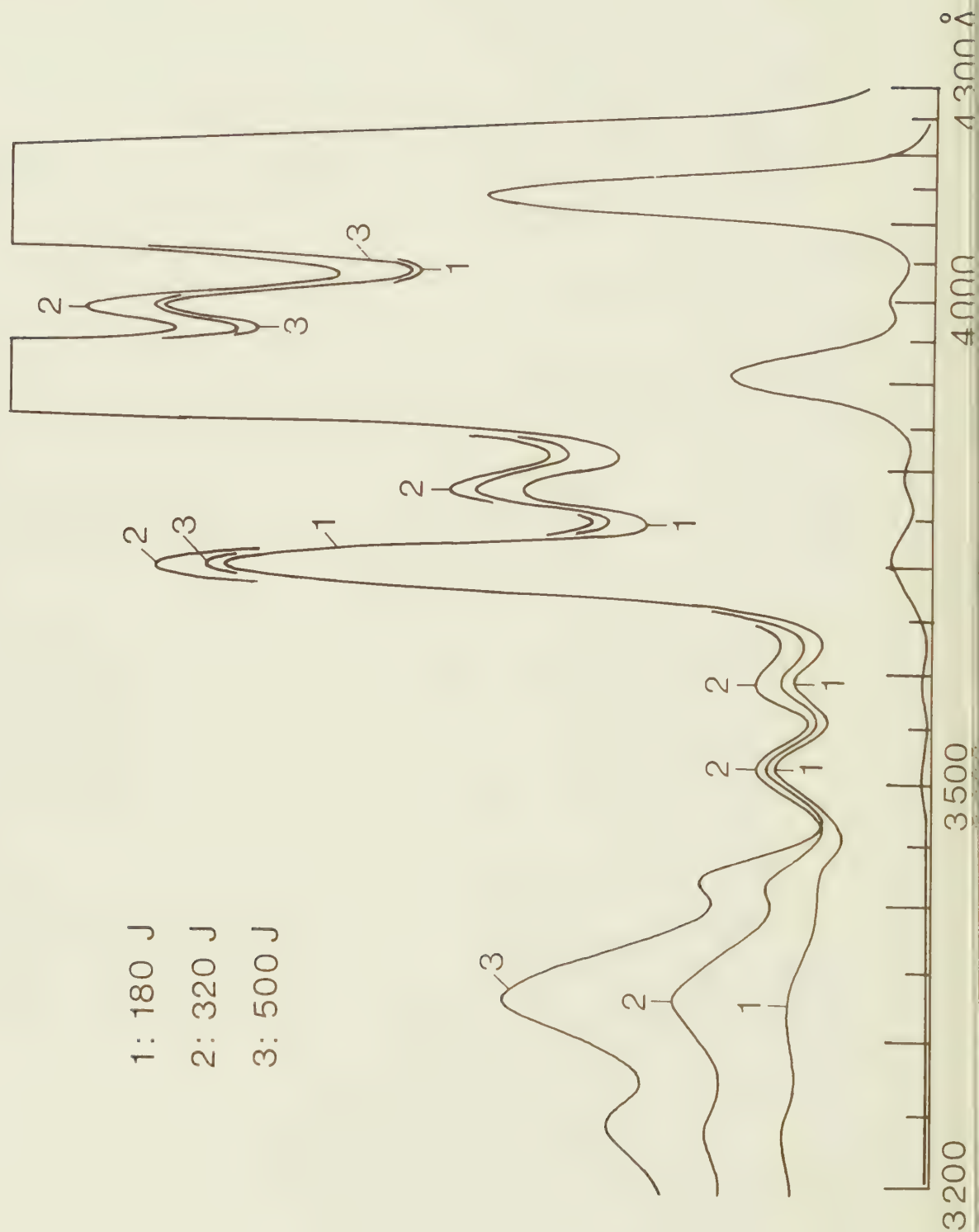


Figure 5 - Variation d'intensité des bandes "anormales" d'absorption transitoire du naphthalène sous différentes excitations par comparaison avec l'intensité des bandes π

Mesure des temps de déclin du NAPHTALENE triplet.

Tableau 11. Comparaison des déclins par mesures simultanées sur deux bandes

C M/ℓ		$\lambda_1(\text{\AA})$	$\lambda_2(\text{\AA})$	$\tau_1(\text{s})$	$\tau_2(\text{s})$	τ_2/τ_1
3,5	$\cdot 10^3$	T T 4140	Phos. 5500	1,22	1,23	1,01
"	"	3909	"	1,21	1,20	0,99
"	"	3786	"	1,28	1,49	1,15
"	"	3703	"	1,45	1,43	0,99
3,5	$\cdot 10^4$	2600	"	1,03	0,98	0,95
"	"	2363	"	0,58	0,81	0,92
1	$\cdot 10^3$	3520	"	0,30	0,29	0,99
"	"	5745	T T 3520	0,63	0,65	1,03
"	"	5289	"	0,60	0,61	1,02
"	"	4886	"	0,46	0,59	1,21
"	"	4578	"	0,59	0,60	1,01

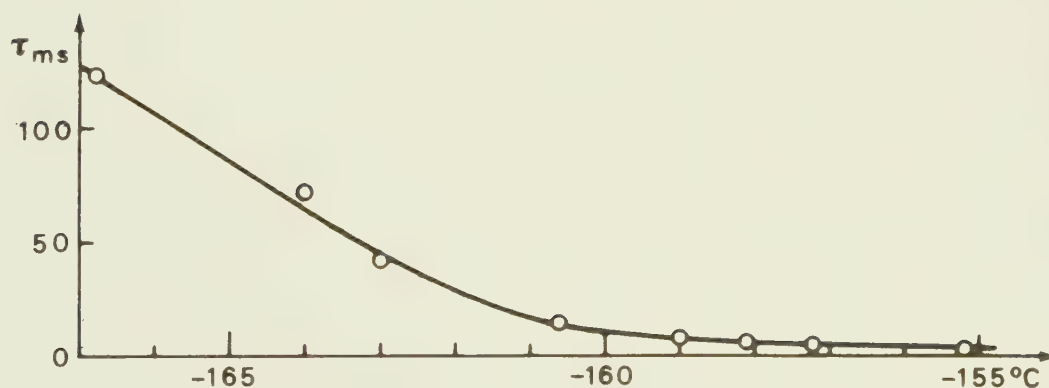


Figure 9 - Variation du déclin du naphthalène triplet avec la température.

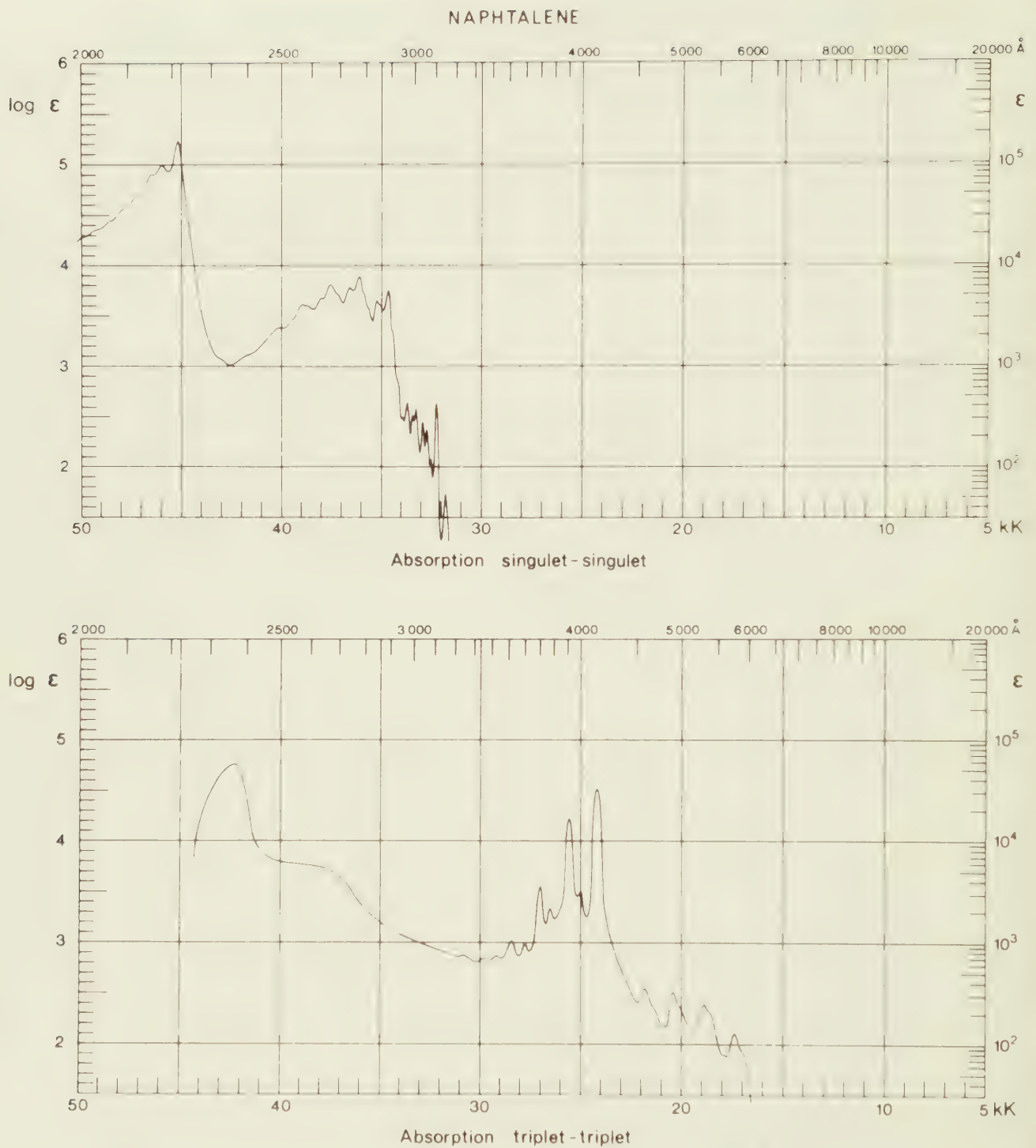


Figure 10 - Absorptions du naphthalène en solution alcoolique à -160°C .

Tableau 12. Analyse vibronique du spectre TT du NAPHTALENE

$\lambda_{\text{max}} \text{Å}$	$\nu_{\text{max}} \text{cm}^{-1}$	Attributions ($\Delta\nu \text{cm}^{-1}$)
6290	15 900	? $T_2 \leftarrow T_1$ 0-0
5848	17 100	1200
5745	17 410	1510 $T_3 \leftarrow T_1$? 0-0
5569	17 960	1510 + 550 550
5357	18 670	1510 + 1200 1200
5289	18 910	1510 x 2 1510
5142	19 450	1510 x 2 + 550 1510 + 550
4961	20 160	1510 x 2 + 1200 1510 + 1200
4886	20 470	1510 x 3 1510 x 2
4780	20 920	1510 x 3 + 550 ? 1510 x 2 + 550 ?
4665	21 440	1510 x 3 + 2 x 550 ? 1510 x 2 + 550 x 2 ?
4578	21 840	1510 x 4 ? 1510 x 3 ?
4140	24 160	$T_4 \leftarrow T_1$ 0-0
4002	24 990	$T_5 \leftarrow T_1$ 0-0
3909	25 580	1420
3786	26 410	1420
3703	27 000	1420 x 2
3599	27 790	1420 x 2
3520	28 410	1420 x 3
3422	29 220	1420 x 3
3359	29 770	1420 x 4
2750	36 300	$T_6 \leftarrow T_1$ 0-0
2360	42 400	$T_7 \leftarrow T_1$ 0-0

Tableau 13. Etats électroniques du NAPHTALENE
observés par absorption ou émission

Energie relative à So eV	λ corres- pondante	ETATS	TRAN- SITION	Transition T T					Nb.de Comp. vibr. obs.
				λ Å	ν cm ⁻¹	eV	f.	ϵ max à 113°K	
0	-	So	-						
2,64	4701	T ₁	T ₁ → So						
3,92	3165	S ₁	{ S ₁ → So						
3,95	3145		{ S ₁ ← So						
4,29	2885	S ₂	S ₂ ← So						
4,61		? T ₂	T ₂ ← T ₁	6290	15 900	1,97	<10 ⁻⁴	? 10	
4,80		T ₃	T ₃ ← T ₁	5747	17 406	2,16	0,004	300	8
5,60	2215	S ₃	S ₃ ← So						
5,64		T ₄	T ₄ ← T ₁	4140	24 150	3,00	0,12	33 000	10
5,74		T ₅	T ₅ ← T ₁	4002	24 990	3,10	~0,01		
6,52 ⁽¹⁾	1900	? S ₄	S ₄ ← S ₁						
7,14		T ₆	T ₆ ← T ₁	2750	36 300	4,50	0,13	5 000	1
~7,4 ⁽¹⁾	1670	S ₅	S ₅ ← S ₁						
7,89		T ₇	T ₇ ← T ₁	2360	42 400	5,25	0,5	55 000	1
8,14 ⁽²⁾	1525	ION GAZ	I ← So						

(1) réf. [KLE49]

(2) réf. [WAC64] [GUT] [WAT]

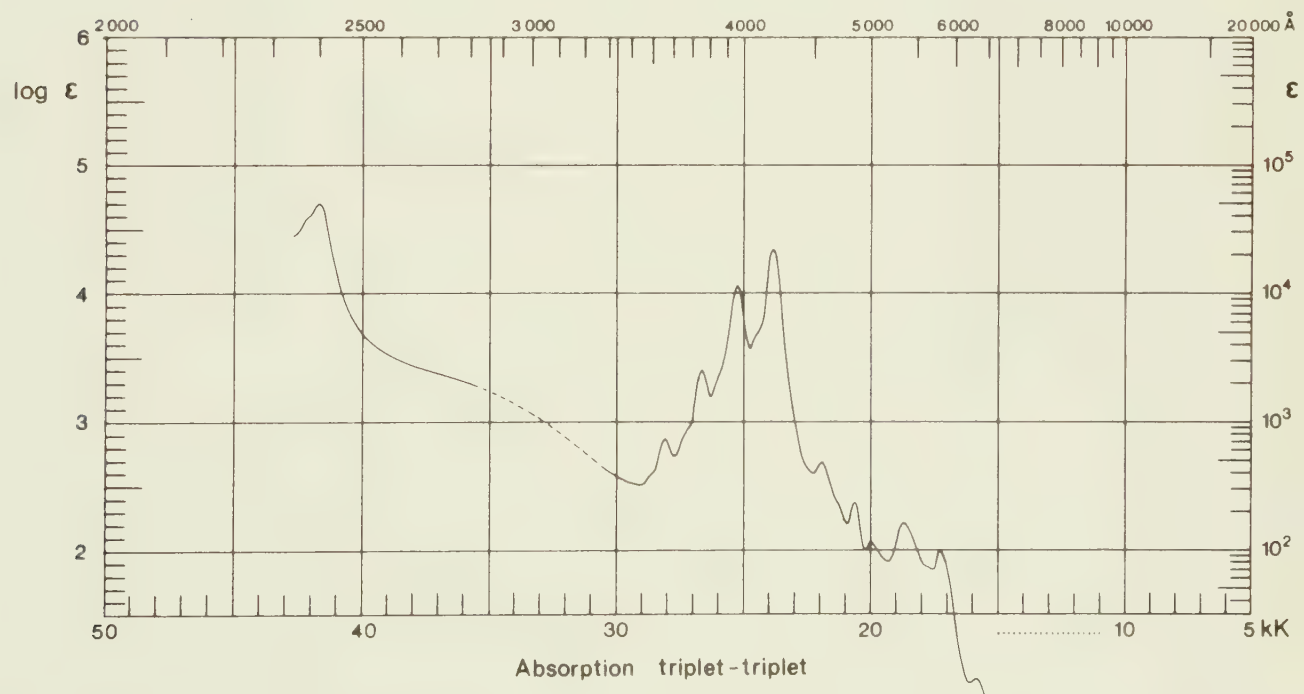
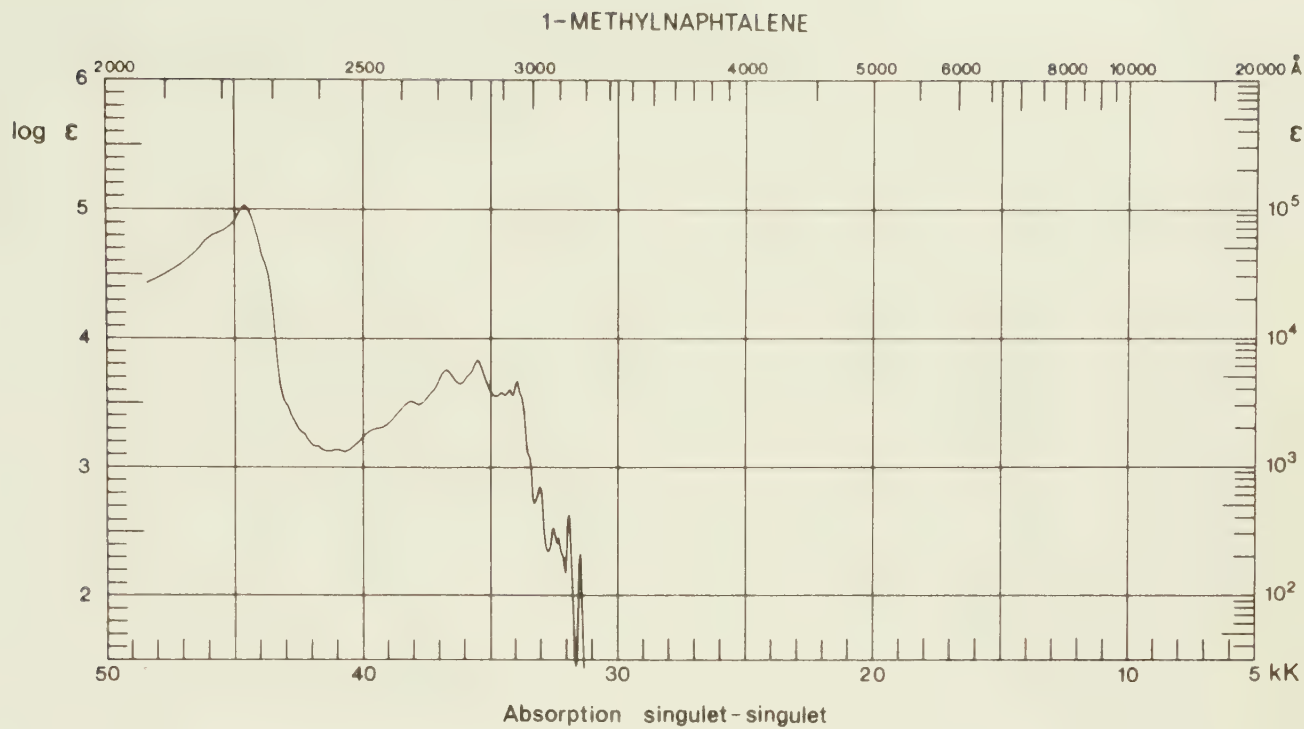


Figure 11 - Absorptions du 1-méthylnaphtalène en solution alcoolique à -160°C .

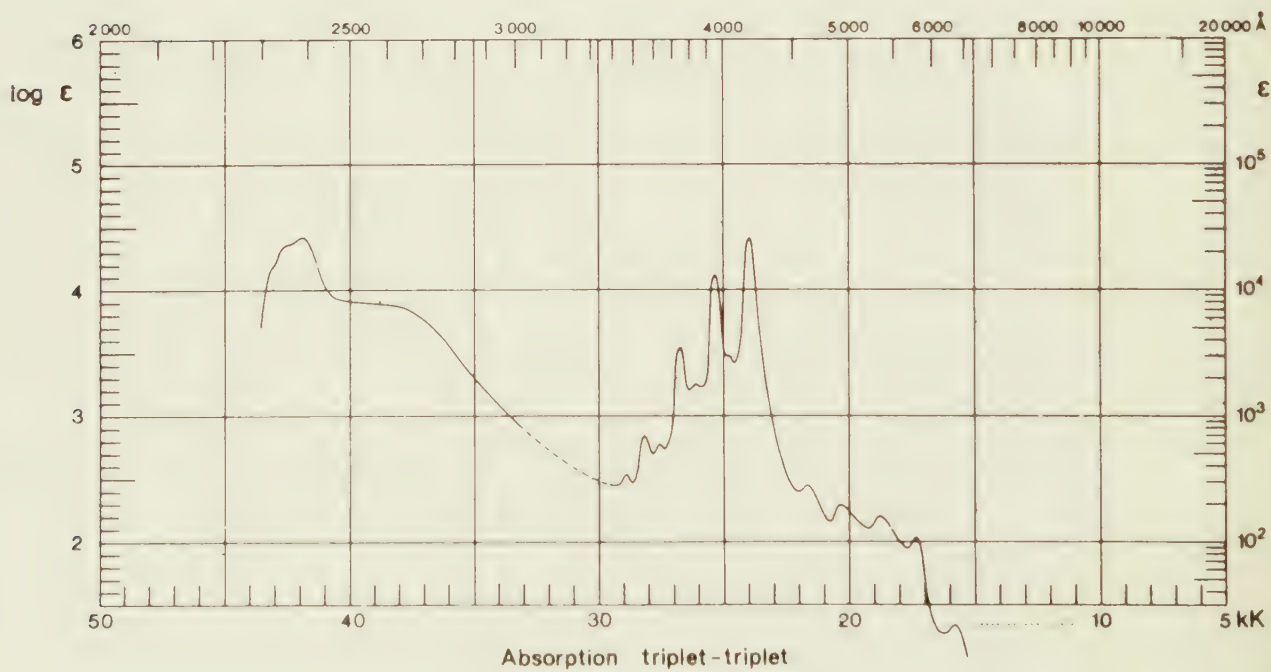
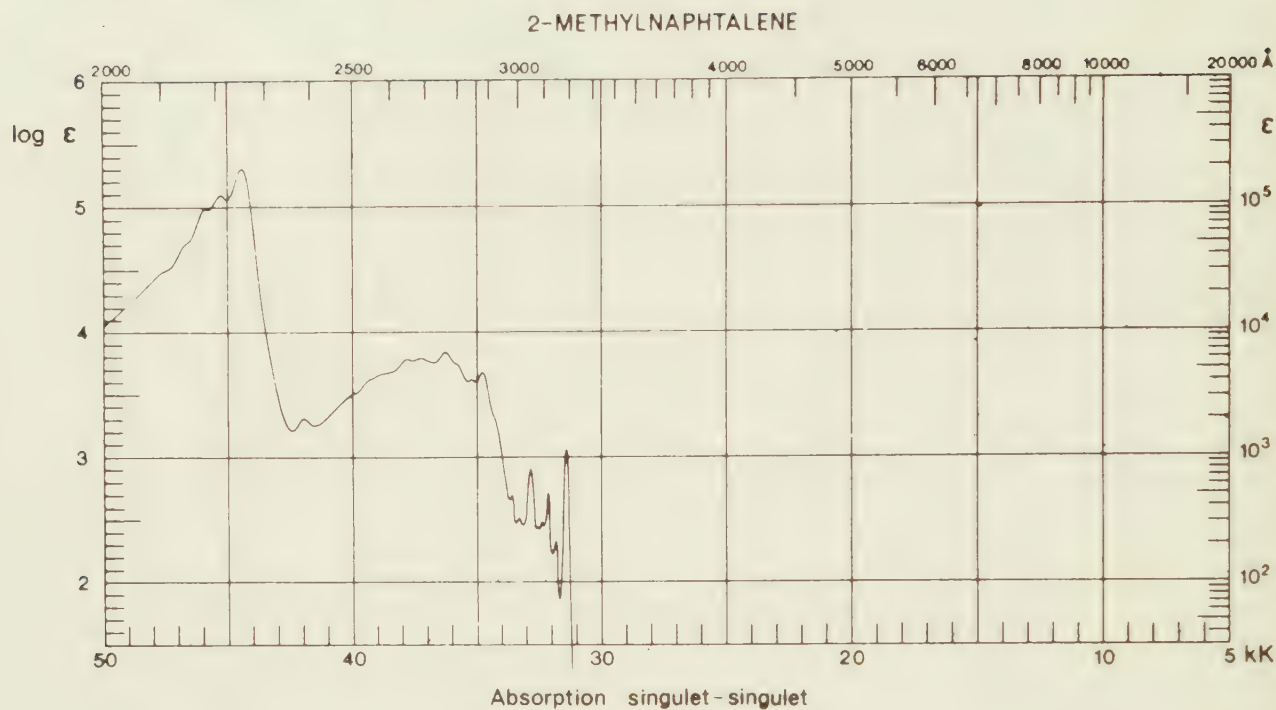


Figure 12 - Absorptions du 2-méthylnaphtalène en solution alcoolique à -160° C.

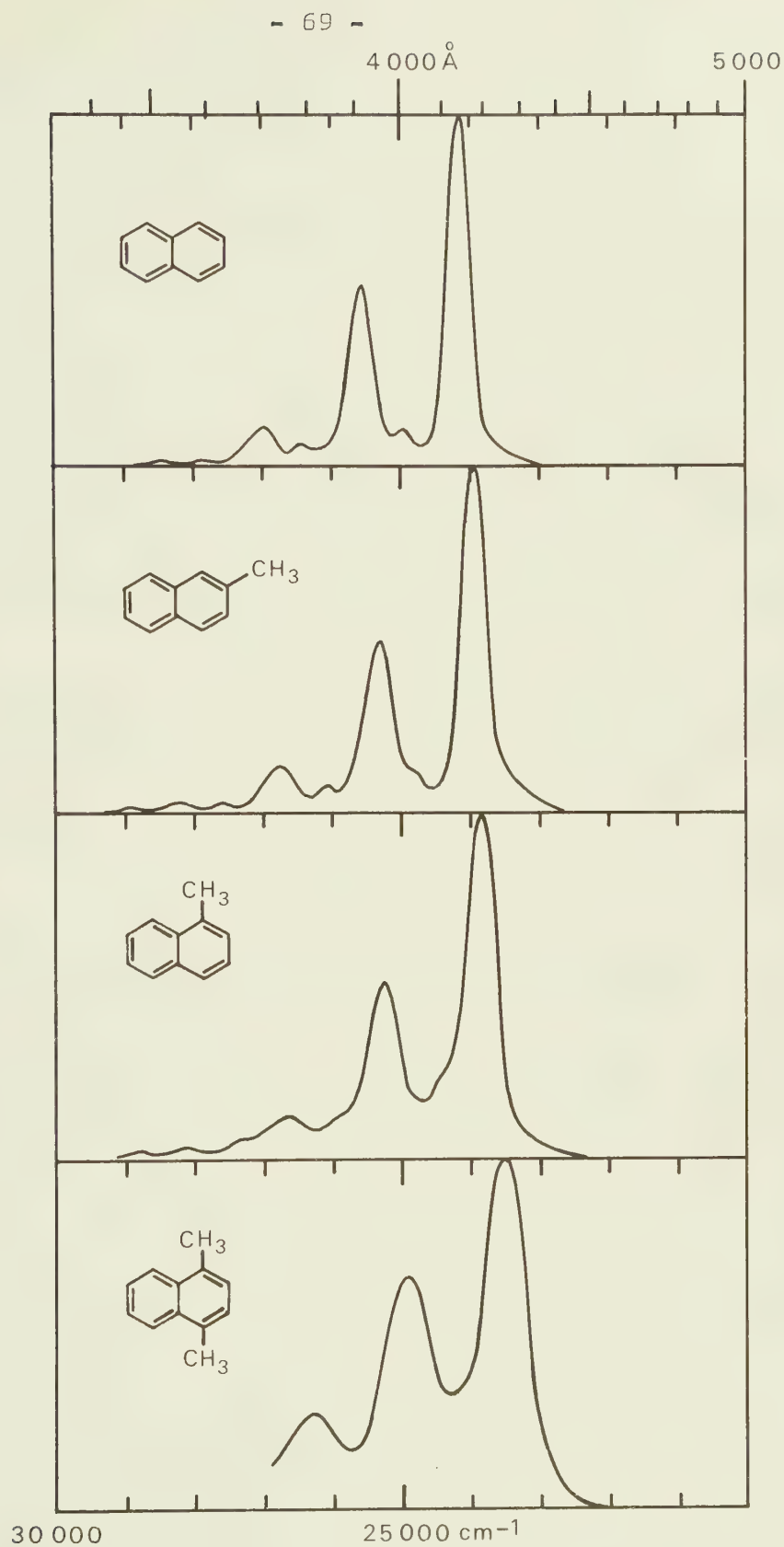


Figure 13 - Bandes principales d'absorption TT
en solution alcoolique à -160°C .

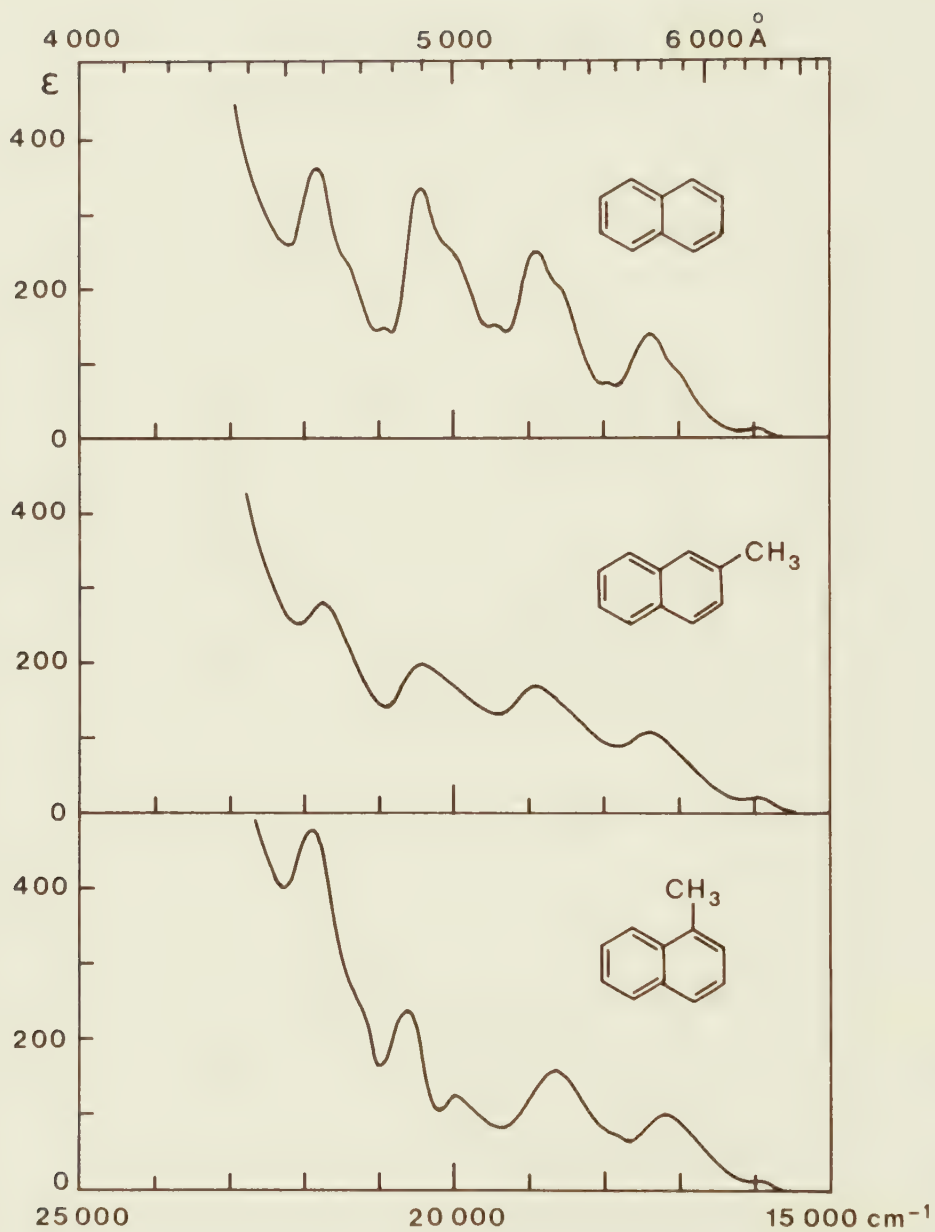


Figure 14 - Absorption TT de plus grande longueur d'onde en solution alcoolique à -160°C .

d) Anthracène et dérivés

Anthracène et 2 Méthyl-anthracène

Le rendement de formation de triplet et le spectre d'absorption SS sont tels que la dépopulation du fondamental est quasi totale dans notre montage à éclair. Les spectres TT complets ont donc pu être obtenus. Ces spectres sont très ressemblants, le 2-méthyl-anthracène présentant légèrement moins de structure vibrationnelle, sauf dans l'I.R. Dans les deux cas, on peut distinguer environ 8 niveaux triplets excités. L'effet bathochrome est net sur tous les états et varie de 70 à 270cm^{-1} pour les états où la bande 0-0 peut être repérée avec précision.

Les analyses vibrationnelles, le détail des niveaux électroniques et les mesures de déclin faites avec l'anthracène, sont données dans les tableaux 14 à 18. Pour ces deux composés, de nouvelles bandes sont observées dans l'I.R., le visible et le proche UV, ainsi qu'une très forte transition vers 2600 Å .

Polarisation des bandes d'absorption TT de l'anthracène

Avec le montage et la méthode de mesure décrits au chapitre 1, trois molécules ont été examinées : le phénanthrène à titre de comparaison, la polarisation T-T ayant déjà été mesurée [ELS53], l'anthracène et le per-déutéro-anthracène. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 19. Elles représentent la moyenne de 4 à 7 mesures. L'incertitude indiquée sur P provient essentiellement des fluctuations des sources lumineuses. La valeur véritable de P est certainement supérieure à celle qui est obtenue. Plusieurs faits contribuent à diminuer la polarisation, notamment : la convergence du faisceau d'excitation, la viscosité relativement faible du solvant, l'utilisation de feuilles Polaroid.

Mesure des temps de déclin de l'ANTHRACENE triplet

Tableau 14. Comparaison des déclins des différentes bandes, par mesure simultanée sur 2 bandes.

C M/l	l mm.	λ_1 (Å)	λ_2 (Å)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	τ_2/τ_1
$1,6 \times 10^{-5}$	60	2625	4020	28,3	26,0	0,91
		2800	"	27,1	26,7	0,98
		2625	4253	21,2	21,8	1,03
10^{-4}	60	3160	4253	18,1	21,7	1,19
		3110	"	18,2	21,5	1,17
		3060	"	17,4	22,2	1,27
		4800	4253	23,4	32,1	1,37
		4800	4200	22,8	33,2	1,45
		4150	4470	23,8	29,6	1,24
		4100	4470	22,1	21,1	1,05
		4070	"	21,2	18,4	1,17
		3920	"	15,5	14,1	1,10

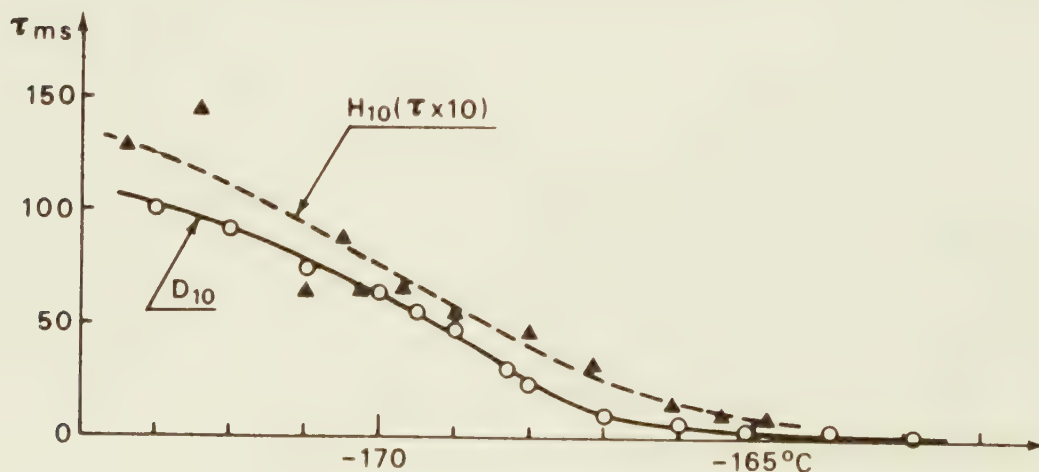
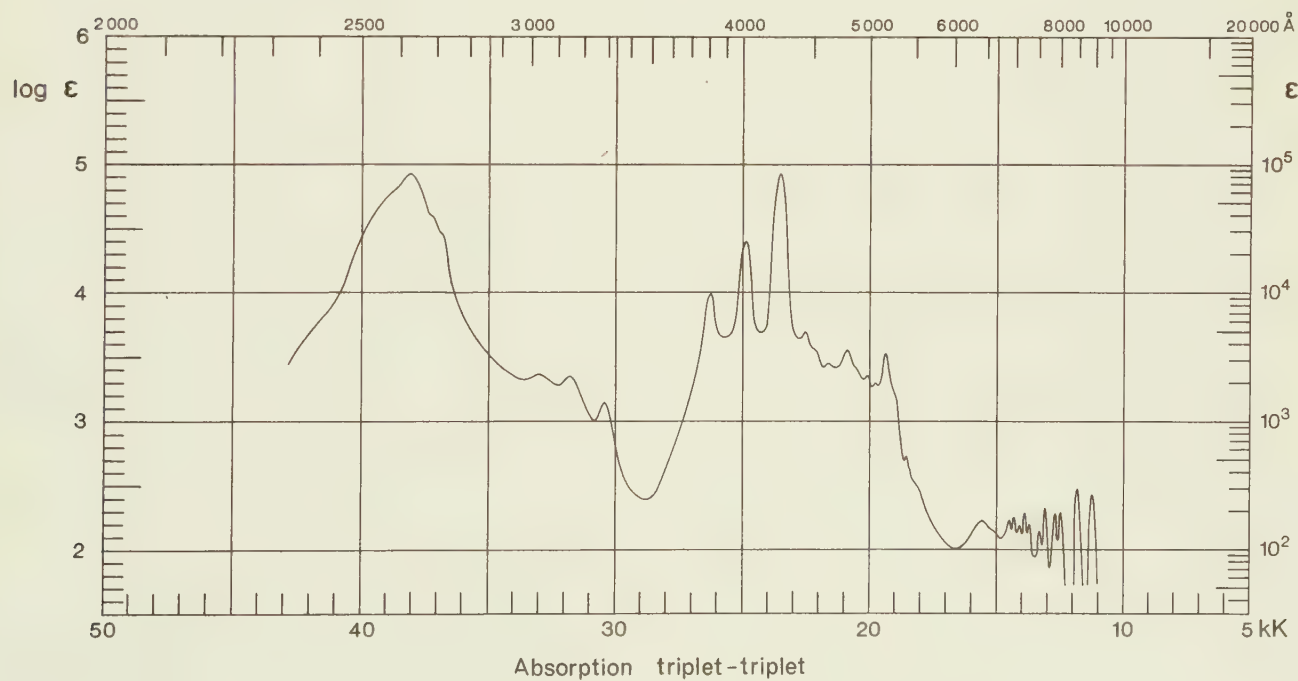
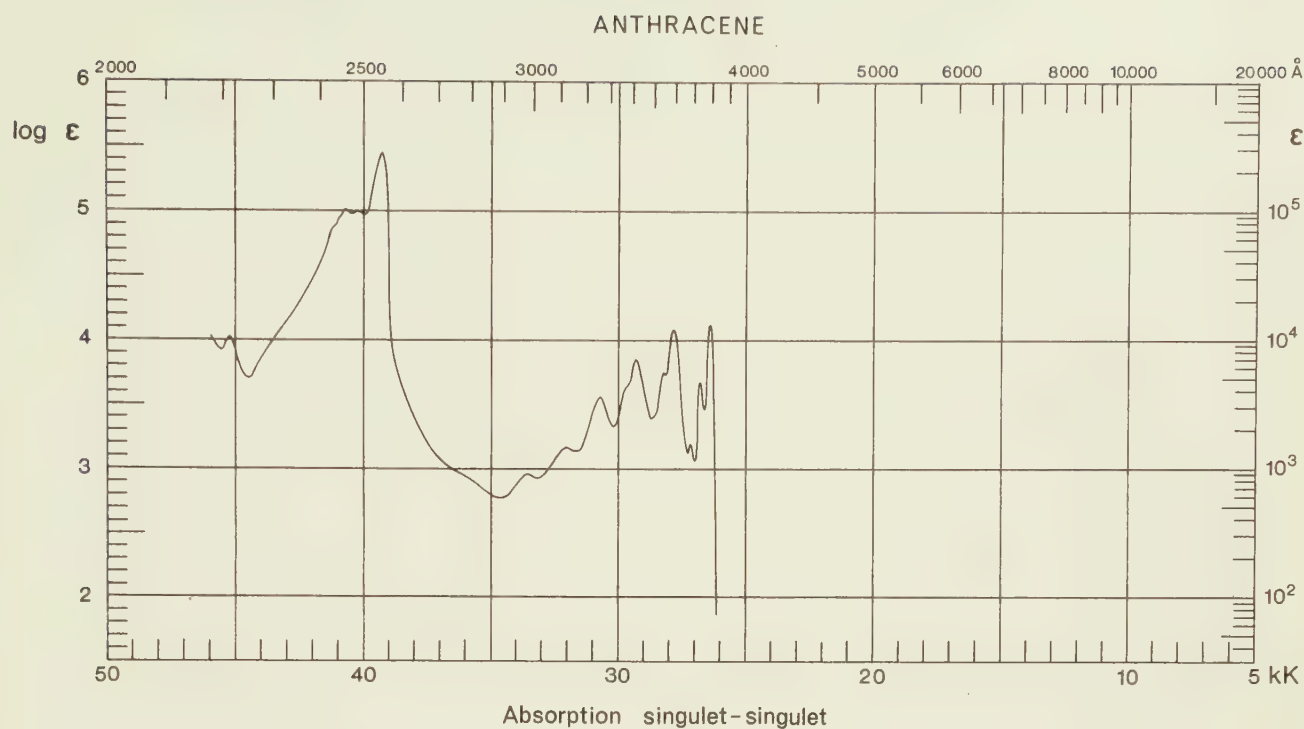


Figure 15 - Variation du déclin de l'anthracène triplet avec la température (solution alcoolique).



**Figure 16 - Absorptions de l'anthracène en solution alcoolique
à - 160° C.**

Tableau 15. Analyse vibronique du spectre
triplet-triplet de l'ANTHRACENE

$\lambda_{\max}$ Å	$\nu_{\max}$ cm ⁻¹	Attributions ($\Delta\nu$ cm ⁻¹)	
8880	11 260	$T_2 \leftarrow T_1$	0 - 0
8428	11 870		600
7990	12 520		600 x 2
7877	12 700		1420
7634	13 100		600 x 3
7525	13 290		1420 + 600
7292	13 710		600 x 4
7192	13 900		1420 + 600 x 2
7096	14 090		1420 x 2
6988	14 310		600 x 5
6892	14 510		1420 + 600 x 3
5487	18 200		?
5400	18 500	$? T_3 \leftarrow T_1$	0 - 0
5241	19 080		600
5159	19 380	$T_4 \leftarrow T_1$	0 - 0
5057	19 780		600 x 2
4976	20 100		1560 600
4845	20 640		1560 + 600 600 x 2
4779	20 930		1560
4617	21 660		1560 x 2 1560 + 600
4514	22 150		1560 + 600 x 2
4443	22 510		1560 x 2
4253	23 510	$T_5 \leftarrow T_1$	0 - 0
4019	24 880		1370
3810	26 250		1370 x 2
3287	30 420	$T_6 \leftarrow T_1$	0 - 0
3153	31 720		1270
3034	32 950		1270 x 2
2713	36 860	$T_7 \leftarrow T_1$	0 - 0 ?
2688	37 200		340
2624	38 110	$T_8 \leftarrow T_1$	0 - 0

Tableau 16. Etats électroniques de l'ANTHRACENE
observés par absorption ou émission

Energie par rapport à So eV	$\lambda(\text{\AA})$	ETATS	Transition T.T					Nb.de comp. vib. obs.
			$\lambda^{\circ}\text{\AA}$	$\nu\text{ cm}^{-1}$	eV	f	$\epsilon\text{ max}$	
0	-	So	-					
1,85 ⁽¹⁾	6700	T ₁	→ So					
3,25		T ₂	← T ₁	8880	11 260	1,40	0,002	300
3,27	3783	S ₁	← So					
4,15		? T ₃	← T ₁	5400	18 500	2,30	~0,001	500
4,25		T ₄	← T ₁	5160	19 380	2,40	0,04	3 000
4,77		T ₅	← T ₁	4253	23 510	2,92	0,45	90 000
4,89	2538	S ₂	← So					
5,60	2210	S ₃	← So					
5,62		T ₆	← T ₁	3287	30 420	3,77	0,03	2 000
6,41		? T ₇	← T ₁	2713	36 860	4,57	~0,01?	30 000
6,66 ⁽²⁾	1860	S ₄						
6,57		T ₈	← T ₁	2624	38 110	4,72	0,9	90 000
7,40 ⁽³⁾	1680	ION GAZ						

(1) réf. [MCC55]

(2) réf. [KLE69]

(3) réf. [WAC64][WAT62]

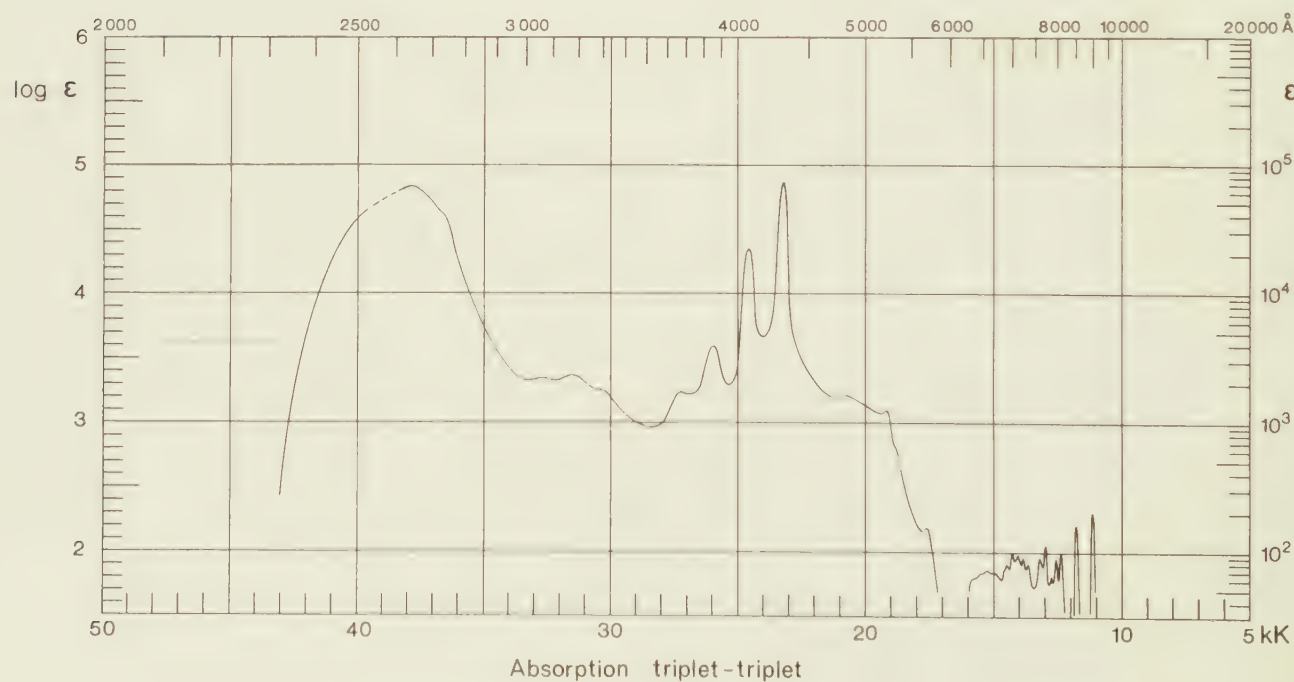
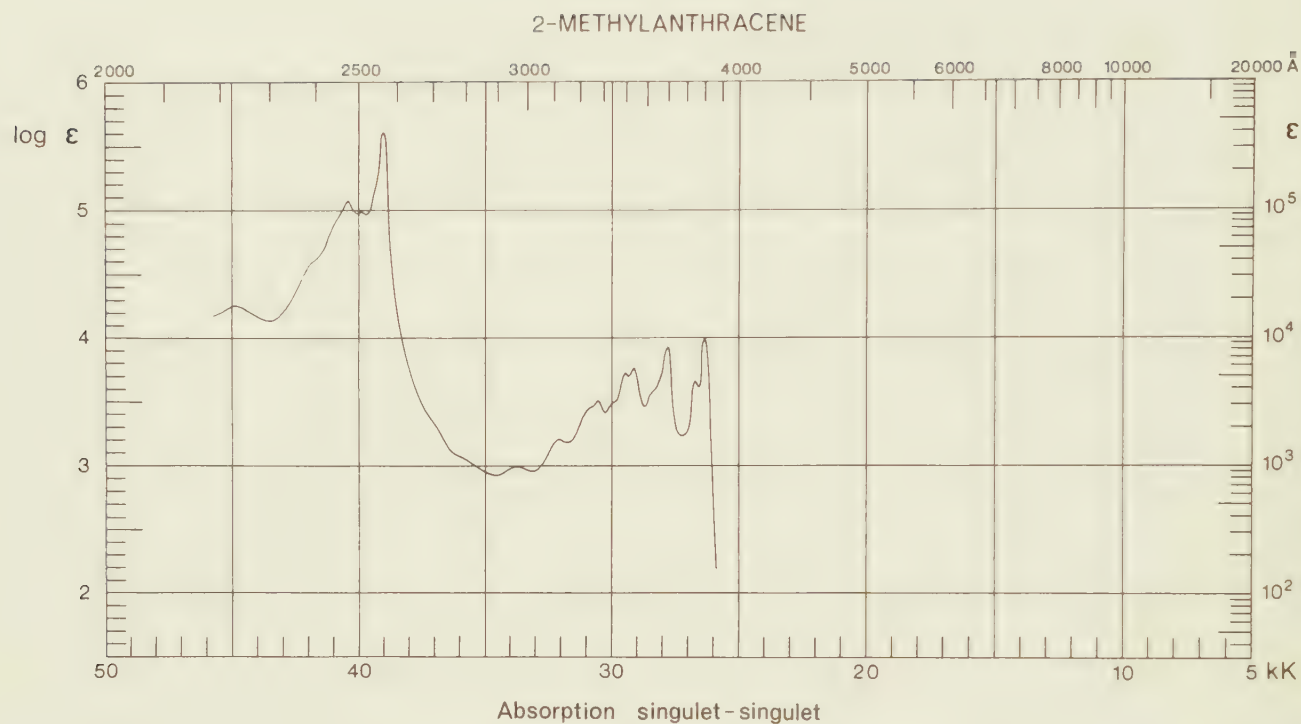


Figure 17 - Absorptions du 2-méthylanthracène en solution alcoolique à -160°C .

Tableau 17. Analyse vibronique du spectre
triplet-triplet du 2-METHYL-ANTHRACENE

λ max. Å	ν max. cm ⁻¹	Attribution ($\Delta\nu$ cm ⁻¹)
8938	11 190	T ₂ ← T ₁ 0-0
8477	11 800	610 (± 20)
8050	12 420	610 x 2
7929	12 610	1430 (± 20)
7819	12 790	1600 (± 30)
7675	13 030	610 x 3
7558	13 230	1430 + 610
7320	13 660	610 x 4
7222	13 850	1430 + 610 x 2
7113	14 060	1430 x 2
7010	14 270	610 x 5
6915	14 461	1430 + 610 x 3
6629	15 090	1430 + 610 x 4
6534	15 310	1430 x 2 + 610 x 2
6443	15 520	610 x 7
6362	15 720	1430 + 610 x 5
6295	15 890	1410 x 2 + 610 x 3
5654	17 690	? T ₃ ← T ₁ 0-0
5302	18 860	1170 (± 40)
5187	19 280	T ₄ ← T ₁ 0-0
4780	20 920	1640
4303	23 240	T ₅ ← T ₁ 0-0
4069	24 580	1360 (± 20)
3852	25 960	1360 x 2
3660	27 320	1360 x 3
3300	30 300	T ₆ ← T ₁ 0-0
3175	31 500	1200 (±100)
3060	32 680	1200 x 2
2750	36 360	T ₇ ← T ₁ 0-0 ?
2640	37 880	T ₈ ← T ₁ 0-0

Tableau 18. Etats électroniques observés du 2-METHYL-ANTHRACENE
par absorption ou émission

Energie par rapport à So eV	$\lambda(\text{\AA})$	ETATS	Transition T-T					Nb.de comp. vib. Obs.
			$\lambda\text{\AA}$	νcm^{-1}	eV	f	ϵ max	
0	-	So	-					
1,80 ⁽¹⁾	6860	T ₁	→So					
3,19		T ₂	←T ₁	8938	11 190	1,39	~0,001	210
3,28	3780	S ₁	←So					
3,99		? T ₃	←T ₁	5654	17 690	2,19	~0,001	160
4,19		T ₄	←T ₁	5187	19 280	2,39	0,01	1 250
4,68		T ₅	←T ₁	4303	23 240	2,88	0,35	75 000
4,85	2560	S ₂						
5,56		T ₆	←T ₁	3300	30 300	3,76	~0,03	1 800
6,31		T ₇ ?	←T ₁	2750	36 360	4,51		
6,49		T ₈	←T ₁	2640	37 880	4,69	1,0	70 000

(1) réf [BEN66]

Bien que le montage ne soit pas parfaitement adapté au cas du phénanthrène, il a été possible de confirmer les conclusions de El-Sayed et Pavlopoulos [ELS63]. Il est clair, d'après le tableau 19, que les moments de transition singulet-singulet des bandes L_b et L_a du phénanthrène ne sont pas parallèles.

Avec une excitation principalement dans la bande L_a ($\lambda > 2750 \text{ Å}$), la polarisation de + 0,20 obtenue indique sans ambiguïté, dans le cadre de l'approximation des électrons π , que la transition TT est polarisée comme la bande L_a , donc parallèlement au grand axe de la molécule.

Tableau 19. Taux de polarisation de l'absorption triplet-triplet des molécules. Solution dans le mélange éthanol-méthanol (3:1) à - 169°C.

	Domaine d'excitation λ (Å)	λ T-T' (Å)	P
Phénanthrène H ₁₀ 10 ⁻³ m/l	> 3 150	4 890 ± 15	
		4 590 ± 25	- 0,06 ± 0,05
	> 2 750	4 890 ± 15	+ 0,20 ± 0,05
		4 590 ± 25	+ 0,16 ± 0,12
Anthracène D ₁₀ 1,75 x 10 ⁻⁵ m/l	> 3 150	4 243 ± 5	- 0,15 ± 0,01
		4 005 ± 10	- 0,15 ± 0,02
		(3 820)	-
Anthracène H ₁₀ 3,5 x 10 ⁻³ m/l	> 3 150	4 258 ± 5	- 0,14 ± 0,03
		4 030 ± 10	- 0,14 ± 0,05
		(3 815)	

Les valeurs obtenues pour l'anthracène et son dérivé per-deutéié sont très voisines et négatives (tableau 19). La direction de polarisation de la transition $T \leftarrow T$ est donc perpendiculaire à celle de l'absorption $S_1 \leftarrow S_0$. D'après ce qui a été dit ci-dessus, il est donc possible d'affirmer, en se basant sur les calculs de PARISER, que les deux premières bandes intenses du spectre TT de l'anthracène sont bien dues à la même transition électronique. La bande en $4020 \text{ \AA}$ paraît donc être due à la vibration totalement symétrique 1370 cm^{-1} de l'état excité. La troisième bande de l'anthracène à $3810 \text{ \AA}$ qui ressemble beaucoup à la troisième bande du naphthalène coïncide malheureusement dans l'anthracène à une bande d'absorption $S_1 \leftarrow S_0$, ce qui a rendu impossible la mesure du dichroïsme ; toutefois, le signe de P à $3820 \text{ \AA}$ est négatif. Il est donc très probable que cette bande soit également attribuable à la fréquence totalement symétrique 1370 cm^{-1} de l'anthracène du même état électronique.

9 - Méthyl-Anthracène

Le rendement de formation de triplet est, à basse température, manifestement beaucoup plus faible que dans l'anthracène et le 2-méthyl-anthracène. La dépopulation du fondamental n'a été que de 10 % au lieu de 100 %. Les bandes les plus faibles ne peuvent alors être observées. En particulier, le niveau T_2 dont l'importance est supposée être grande pour le croisement non radiatif $S_1 \rightsquigarrow T_1$ ne peut être placé par rapport au S_1 dont la bande 0-0 en fluorescence est à $3960 \text{ \AA}$ et $3891 \text{ \AA}$ en absorption.

Le niveau T_4 est observé avec une structure plus nette qu'avec le 2-méthyl-anthracène et son origine est en $5140 \text{ \AA}$. Le niveau T_5 est situé à $4275 \text{ \AA}$ (0-0), avec une deuxième bande vibronique en $4037 \text{ \AA}$ ($\nu = 1380 \text{ cm}^{-1}$) avec un ϵ_T max. probablement légèrement supérieur à celui de l'anthracène. Le déplacement bathochrome $\Delta\lambda$ à la méthylation est de 220 cm^{-1} .

Le déclin du triplet est très voisin de celui de l'anthracène.

9, 10-Diphényl-anthracène

Ce composé connu pour son rendement de fluorescence élevé quelle que soit la température, aussi bien à l'état cristallisé qu'en solution, ne forme pratiquement pas de triplet par désactivation interne à partir de S_1 . Aucune diminution des bandes d'absorption n'a été observée. L'addition d'iodure de méthyle dans le solvant (10 %) en volume, destinée à augmenter le croisement non radiatif par intensification du couplage spin-orbite, s'est révélée impuissante à faire apparaître aucune bande transitoire. Nous avons alors cherché à peupler le triplet T_1 par transfert intermoléculaire à partir d'un niveau triplet donneur situé au-dessus du triplet du 9,10-diphényl-anthracène qui doit être situé vers 14290 cm^{-1} [BRI68]. Pour que l'absorption TT du donneur ne gêne pas trop, on a choisi des triplets donneurs de courte durée de vie. Le biacétyle et la benzophénone sont intéressants pour ce but, d'autant que le rendement de triplet est élevé. Avec le biacétyle 10^{-2} M/l dans une solution de diphényl-anthracène 10^{-4} M/l , trois nouvelles bandes d'absorption transitoires sont observées à 4513, 4450 et $4373 \overset{\circ}{\text{A}}$, qui ne sont pas dues au biacétyle. Leur déclin est environ 3ms. Ces bandes paraissent donc correspondre à la première transition TT intense du diphényl-anthracène. Cependant, l'espacement vibrationnel des bandes, 300 et 400 cm^{-1} , est différent de ce qui est observé avec les autres dérivés de l'anthracène.

e) TETRACENE

A 113°K, le déclin de triplet du tétracène est de l'ordre de la milliseconde et, contrairement au cas du naphthalène et de l'anthracène, varie très peu avec la température (fig.18)

A 298°K, en milieu rigide tel que le polyméthyl-métacrylate, il est encore de 0.8 ms [KEL66]. Ceci atténue les effets du gradient de température dans notre cuve et permet des mesures de déclin plus précises.

Mesure des temps de déclin du TETRACENE triplet

Tableau 20. Mesure sur les différentes bandes faites à une température comprise entre -168 et -173°C .

λ	TT	τ
(Å)		(ms)
2855		0,95
3050		0,87
3180		0,89
3300		0,95
3390	~	0,90
4135		0,89
4360		1,04
4630		0,90
4820		1,07
8466		0,90
9620		1,03

La durée de vie varie très peu avec la température. Il n'a donc pas été nécessaire dans ce cas de faire les mesures simultanées sur deux bandes pour toutes les températures.

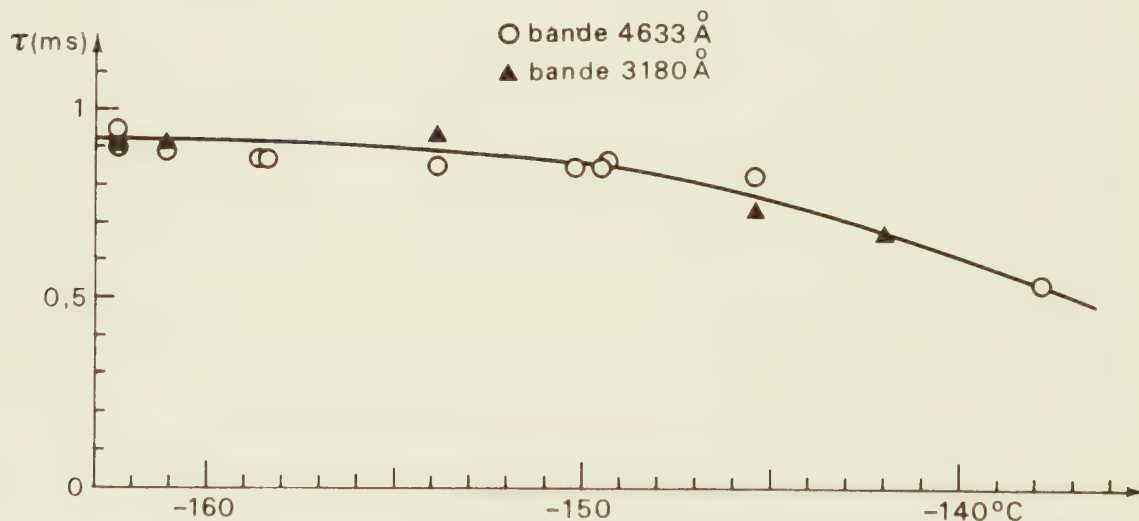


Figure 18 - Variation du déclin du tétracène triplet avec la température (solution alcoolique).

Notre montage ne permet pas d'observer plus tôt que 300 μ s après l'éclair d'excitation. La dépopulation est totale juste après l'éclair, mais quand l'observation a lieu, 25 % environ des molécules sont déjà revenues en S_0 . C'est pourquoi il ne nous a pas été possible de préciser la forme du spectre TT dans la région de très forte absorption SS. Seule une limite supérieure est alors indiquée en pointillé.

La photo-oxydation du tétracène est rapide et forme de la 5,12-tétracènequinone [CLA56] [LAM65]. Toutefois, à 113°K la photo-oxydation n'a pas lieu, comme le montre la stabilité des bandes d'absorption SS après l'irradiation. Le solvant utilisé était un mélange éthanol + méthanol + 2-méthyl-tétra-hydro-furane (3:1:4) qui donne à 113°K un verre limpide capable de dissoudre $1,5 \cdot 10^{-4}$ M/l de tétracène. A cette concentration, la formation de dimères [KAT67] n'a pas lieu. Aux concentrations plus élevées, des bandes d'absorption permanentes de plus grande longueur d'onde apparaissent au refroidissement et la couleur de la solution passe du jaune à l'orange. Les solutions n'étaient pas dégazées et la phosphorescence verte de la tétracène-quinone était bien visible pendant une seconde environ.

La phosphorescence du tétracène n'a jamais été observée. La position du triplet T_1 a pu cependant être estimée par absorption $T_1 \leftarrow S_0$ [MCG55] [MCG64]. L'absorption triplet-triplet n'avait jamais été observée à basse température, mais seulement à 20°C en solution dans la paraffine liquide dégazée [POR58].

Le spectre obtenu ici est plus structuré et montre des transitions encore inconnues dans l'ultraviolet et l'infrarouge. La transition IR a de l'importance car elle correspond à un niveau triplet presque dégénéré avec le singulet fluorescent S_1 . (tableau 22).

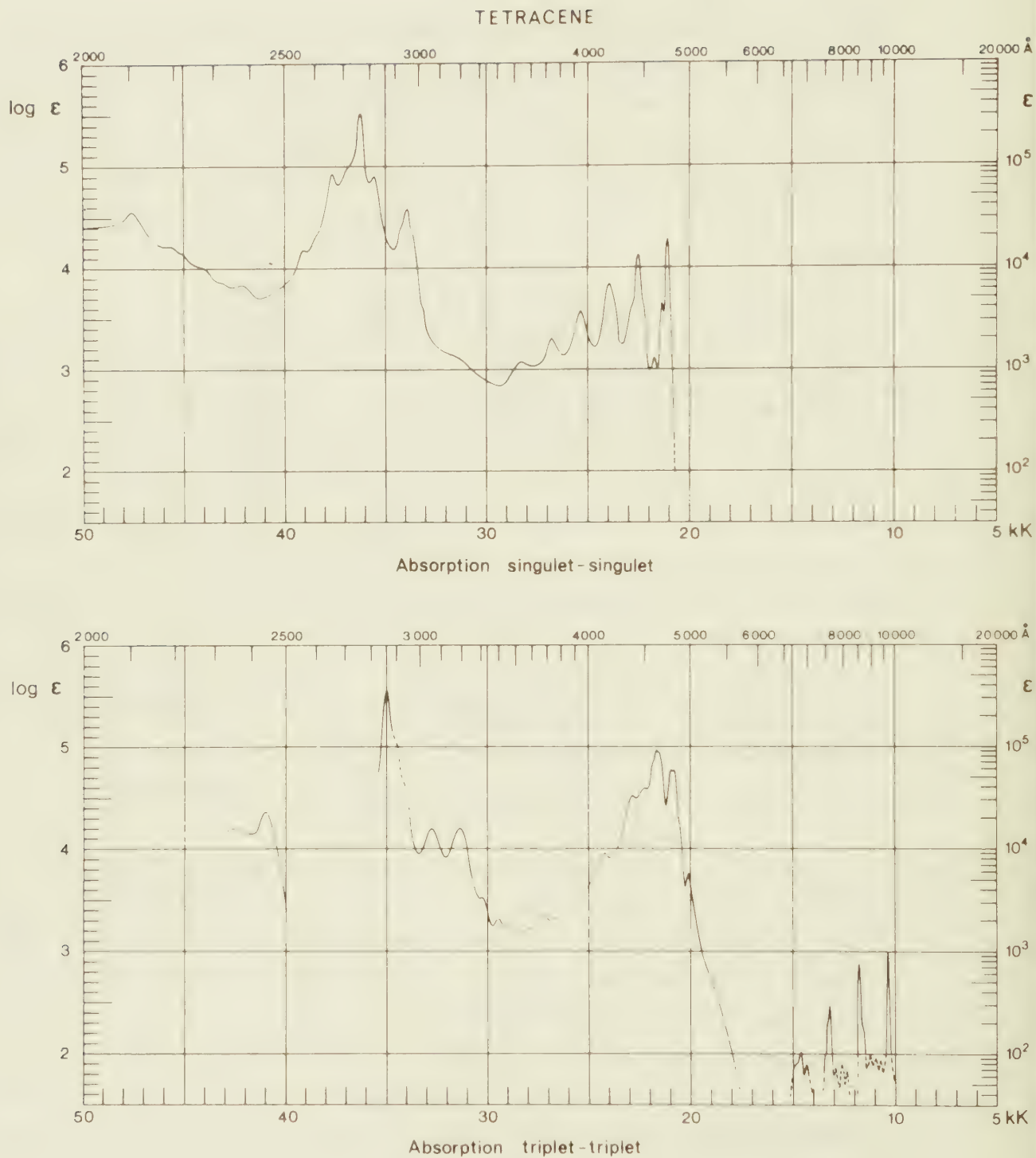


Figure 19 - Absorptions du tétracène en solution alcoolique
à - 160° C.

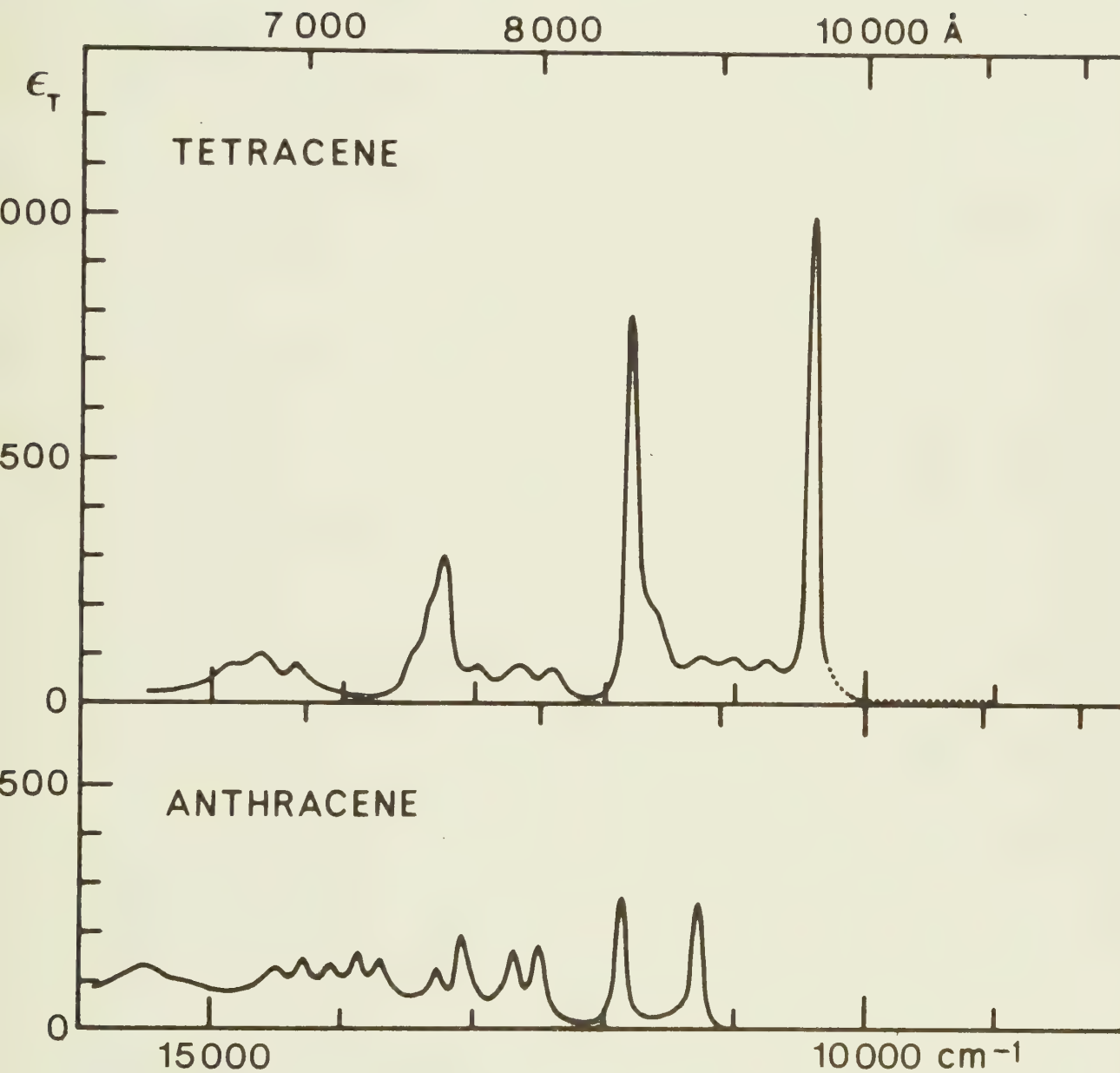


Figure 20 - Absorption I.R. du tétracène triplet comparée à celle de l'anthracène (solution alcoolique à - 160° C).

Tableau 21. Analyse vibronique du spectre T T du TETRACENE

$\lambda_{\text{max.}} \text{ \AA}$	$\nu \text{ max cm}^{-1}$	Attributions	
9620	10 400	$T_2 \leftarrow T_1$	0-0
8615	11 610		1210
8466	11 810		1410
7570	13 210		1410 x 2
7525	13 290		?
6960	? 14 370		
6831	14 640		1410 x 3
6725	? 14 870		
4961	20 160	$T_3 \leftarrow T_1$	?
4892	20 440		
4815	20 770	$T_4 \leftarrow T_1$	0-0
4778	20 930		?
4662	21 450		?
4633	21 580		$T_5 \leftarrow T_1$ 0-0
4514	22 150		1380
4361	22 930		1350
4140	? 24 160		
3677	27 200		?
3391	29 490	$T_6 \leftarrow T_1$	0-0
3304	30 270		
3180	31 450	$T_7 \leftarrow T_1$	0-0
3040	32 900		1450
2858	35 000	$T_8 \leftarrow T_1$	0-0
2440	41 000	$T_9 \leftarrow T_1$	0-0

Tableau 22. Etats électroniques du TETRACENE
observés par absorption

Position par rapport à So		ETATS	Transition T-T					Nb. de comp. vib. obs.
eV	$\lambda (\text{\AA})$		$\lambda \text{\AA}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$	eV	f	$\epsilon \text{ max.}$	
0	-	So						
1,27 ⁽¹⁾	9750	T ₁	←So					
2,56		T ₂	←T ₁	9620	10 400	1,29	0,002	1 000
2,61	4750	S ₁	←So					
3,77	?	T ₃	←T ₁	4961	20 160	2,50	$\sim 10^{-2}$	5 000
3,85		T ₄	←T ₁	4815	20 770	2,58	0,2	60 000
3,95		T ₅	←T ₁	4633	21 580	2,68	0,45	90.000
4,21	2944	S ₂	←So					
4,48	2763	S ₃	←So					
4,93		T ₆	←T ₁	3391	29 490	3,66	0,004	2 000
5,17		T ₇	←T ₁	3180	31 450	3,90	0,15	17 000
5,40 ⁽²⁾	2300	S ₄						
5,61		T ₈	←T ₁	2858	35 000	4,34	0,85	350 000
5,90	2100	S ₅	←So					
6,35		T ₉	←T ₁	2440	41 000	5,08	$\approx 0,2$	23 000
6,62 ⁽²⁾	1870	S ₆	←So					
6,88 ⁽³⁾	1800	ION GAZ						
6,88 ⁽²⁾	1800	S ₇	←So					

(1) réf. [McG55] [McG64]

(2) réf. [KLE49]

(3) réf. [WAC64] [GUT]

Les bandes infrarouges sont les plus fines des transitions TT jamais observées en solution : 100 cm^{-1} à mi-hauteur, assez comparables aux bandes correspondantes de l'anthracène. Au contraire, les bandes visibles paraissent moins structurées que pour l'anthracène. De plus, chacun des deux maxima $4815 \text{ \AA}$ et $4633 \text{ \AA}$ est dédoublé. La bande la plus intense à $2858 \text{ \AA}$, très fine, atteint la valeur considérable de $350.000 \text{ lM}^{-1} \text{ cm}^{-1} (T_8)$. Une transition intense ($\epsilon_{\text{max}} = 17.000$) a son origine en $3180 \text{ \AA} (T_7)$. Comme la bande $4815 \text{ \AA} (T_5)$, elle n'a pas son équivalent dans les spectres de l'anthracène et du naphthalène.

Enfin une nouvelle transition apparaît à $2440 \text{ \AA} (T_9)$

f) BIPHENYLE

Dans le solvant alcoolique, une bande d'absorption transitoire intense et structurée culmine à $3700 \text{ \AA}$. Dans le solvant 3-méthylpentane et méthyl-cyclohexane, la structure est plus nette et on observe deux maxima en $3720 \text{ \AA}$ et $3555 \text{ \AA}$. Le déclin de ces bandes comparé à celui de la phosphorescence ne laisse aucun doute sur leur origine (tableau 23). La dépopulation du niveau S_0 est de $65 \pm 10 \%$ ce qui conduit à une valeur de $\epsilon_T = 50\,000 \text{ lM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ pour la bande $3700 \text{ \AA}$.

Dans la région visible, d'autres bandes plus faibles et jamais encore observées appartiennent manifestement à au moins une autre transition électronique. De plus, la répartition irrégulière de l'intensité de ces bandes faibles laisse supposer la présence de deux transitions, dont les bandes 0-0 seraient à $1,81 \text{ eV} (6850 \text{ \AA})$ et $2,56 \text{ eV} (4840 \text{ \AA})$.

Le spectre TT est plus structuré que le spectre d'absorption SS. Pour ce dernier, le refroidissement à 113°K , ne produit aucune structure vibrationnelle. Au contraire, la fluorescence et la phosphorescence montrent, à cette température, de très nettes progressions vibrationnelles.

Mesure des temps de déclin du BIPHENYLE triplet.

Tableau 23 - Comparaison des déclins par mesure simultanée sur deux bandes.

$\theta^{\circ}\text{K}$	λ (Å)	τ_1 (S)	λ (Å)	τ_2 (S)	τ_1/τ_2
77	Phos. 4600	4,75			
~ 100	Phos. 4600	2,33	Abs.TT 3700	2,44	0,96
	Abs.TT 3700	3,28	Abs.TT 4840	3,06	1,07
~ 107	Abs.TT 4200	0,73	Abs.TT 4840	0,82	0,89
	"	0,82	" 5230	0,82	1,00
	"	0,78	" 5680	0,87	0,90
	"	0,73	" 6210	0,73	1,00

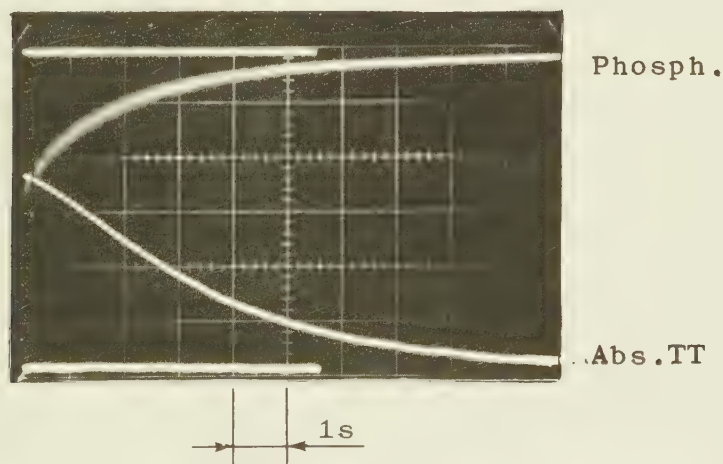


Figure 21 - Oscillogramme du déclin de l'absorption TT comparé à la phosphorescence.

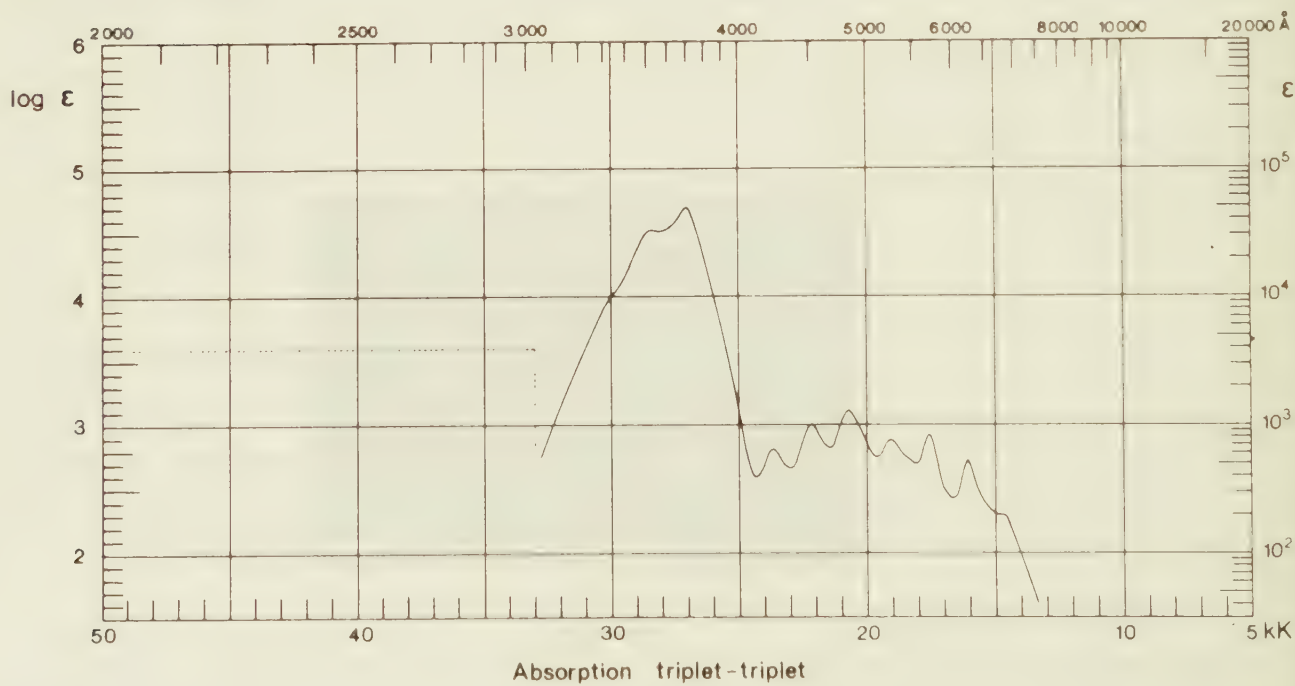
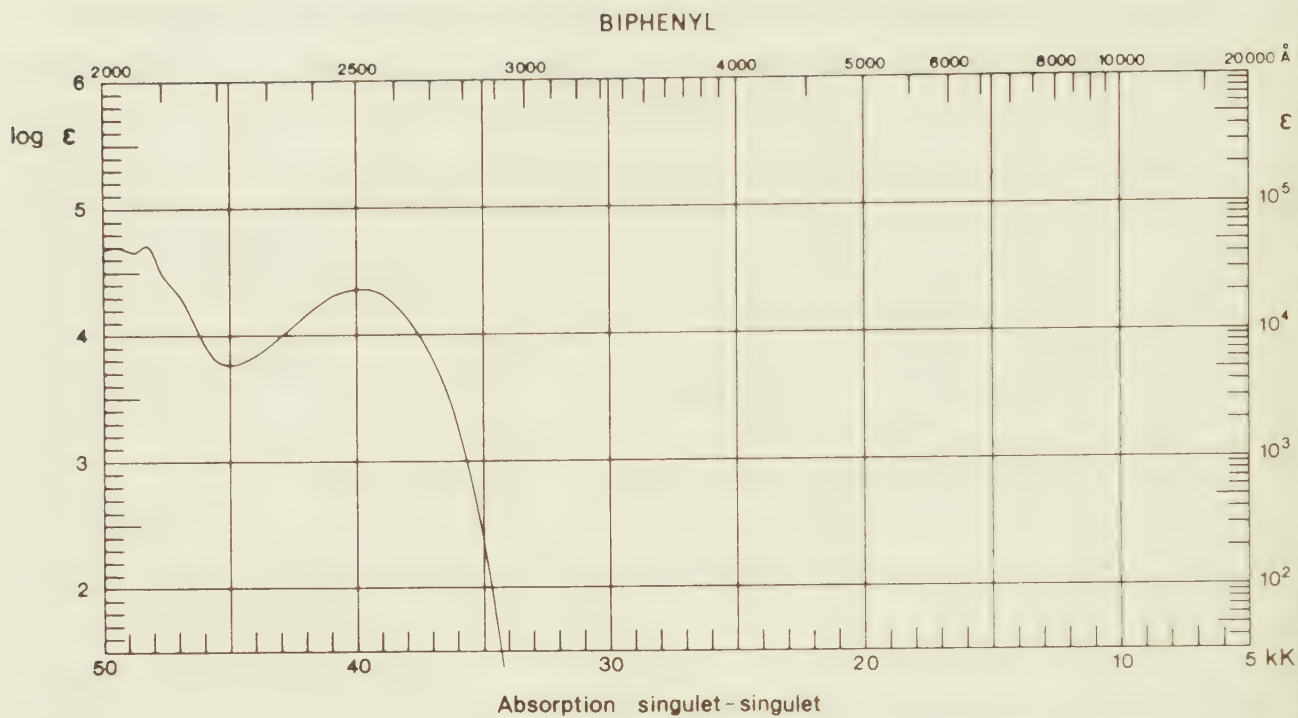


Figure 22 - Absorptions du biphényle en solution alcoolique
à -160°C .

Tableau 24. Analyse vibronique du spectre T-T du BIPHENYLE

λ max $\text{\AA}$	ν max cm^{-1}	Attributions
6850	14 600	$T_2 - T_1$ 0-0
6210	16 100	1500
5680	17 600	1500 x 2
5230	19 120	1500 x 3
4840	20 660	1500 x 4 $T_3 - T_1$ 0-0
4515	22 150	1500
4225	23 670	1500x2
3700	27 030	$T_4 - T_1$ 0-0
3515	28 450	1420
3345	29 900	1420 x 2

Tableau 25. Etats électroniques du BIPHENYLE observés par absorption ou émission

Energie par rapport à S_0 (eV)		ETATS		Transition T-T						Nb. de comp. vib.
λ ($\text{\AA}$)				λ $\text{\AA}$	ν cm^{-1}	eV	f	ϵ max.		
0	-	S_0	-							
2,83	4370	T_1	$\rightarrow S_0$							
4,15	2990	S_1	$\rightarrow S_0$							
4,64		T_2	$\leftarrow T_1$	6850	14 600	1,81	$\sim 0,01$	200	4	
4,90	2540	S_2	$\leftarrow S_0$							
5,39		T_3	$\leftarrow T_1$	4840	20 660	2,56	$\sim 0,01$	1 300	3	
5,96	2080	S_3	$\leftarrow S_0$							
6,18		T_4	$\leftarrow T_1$	3700	27 030	3,35	0,5	50 000	3	

g) BENZENE et dérivés méthylés

On a vu plus haut combien il était plus difficile d'exciter une proportion élevée de molécules de benzène que d'anthracène ou de naphthalène. Malgré l'efficacité du montage, aucune diminution réversible des bandes d'absorption SS du benzène n'a pu être décelée avec une solution 10^{-4} m/l et 1000 Joules d'excitation. L'incertitude sur les mesures conduit à fixer à 2 % la proportion maximum de molécules accumulées dans l'état triplet.

La phosphorescence par contre, est bien connue et intense: son rendement (en tous cas sous faible excitation) doit donc être excellent.

Avec une concentration plus élevée de $\approx 10^{-3}$ m/l dans le mélange éthanol-méthanol, une bande d'absorption transitoire est observée à $4300 \text{ \AA}$ (fig.23) ainsi qu'un fond continu dans l'UV. Le déclin de la bande $4300 \text{ \AA}$ varie avec la température comme celui de la phosphorescence (fig.23). Le rapport des deux déclins est 1, à l'incertitude expérimentale près. Cette dernière est attribuée principalement au gradient de température le long de la cuve de 20 cm et peut-être aussi à la réabsorption de la phosphorescence par le fond continu d'absorption transitoire dans l'UV. La largeur de la bande (1200 cm^{-1} dans l'alcool, 1000 cm^{-1} dans les alcanes) est le double de celle du naphthalène.

Dans le même solvant alcoolique on observe, pour le C_6D_6 , une bande très analogue, à $4240 \text{ \AA}$. Ce déplacement isotopique vers le bleu ($\approx 250 \text{ cm}^{-1}$) a une valeur comparable au déplacement correspondant pour les bandes SS. Dans le solvant 3-méthyl-pentane + cyclohexane, le maximum de la bande est à $4265 \text{ \AA}$.

Avec une concentration de 3.10^{-2} m/l, on peut observer pour cette bande $4300 \text{ \AA}$ une densité optique de 0,6 sur 20 cm de trajet. En estimant d'après le chap. II § 2 la proportion maximum de molécules dans le triplet de 1 %, soit une concentration maximum de 3.10^{-4} m/l, la valeur minimum de ϵ_T serait de 100.

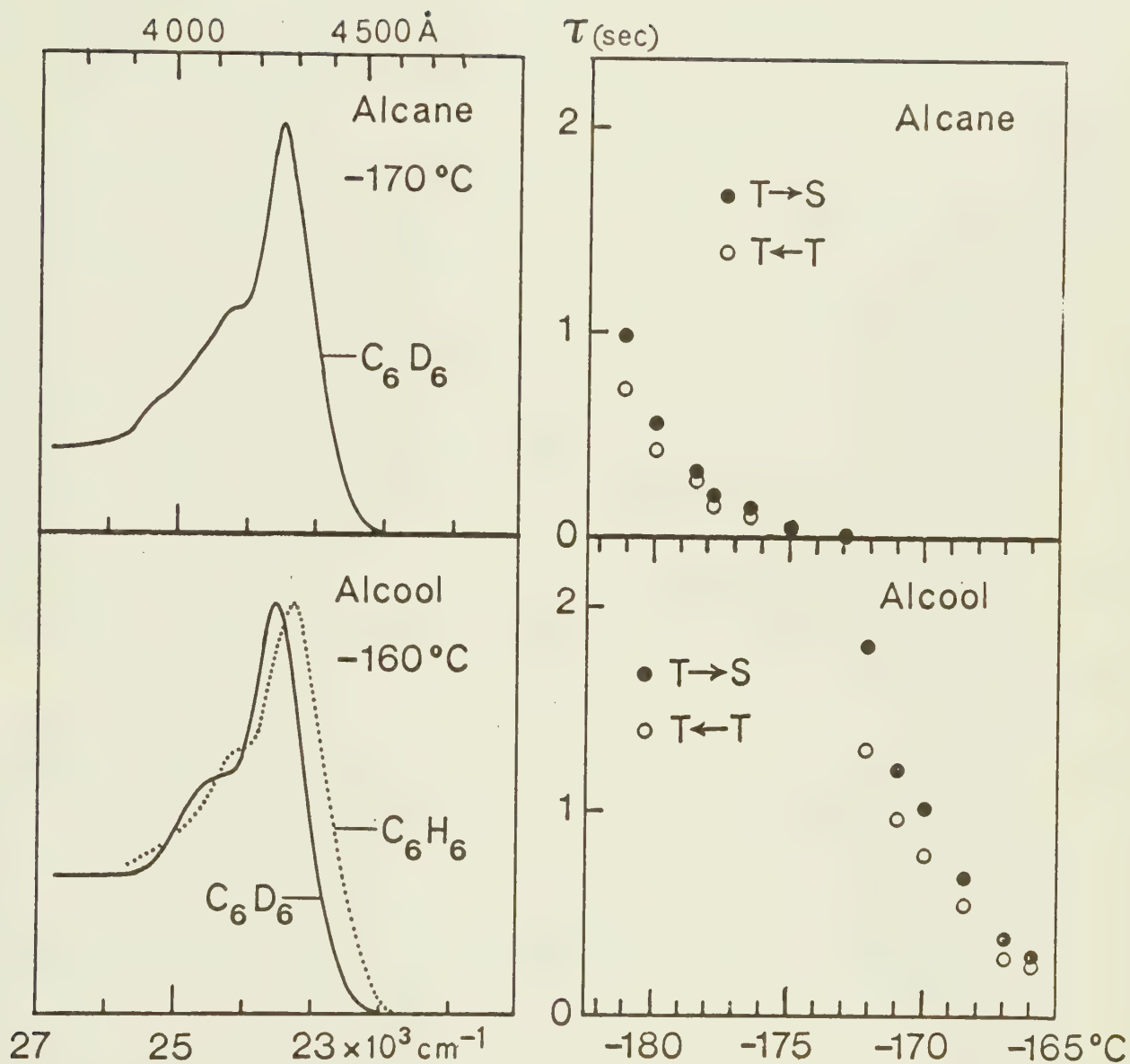


Figure 23 - Absorption T - T du benzène et variation avec la température de son déclin comparé à celui de la phosphorescence.

Ceci correspondrait à un rendement de formation de triplet unité. Pour tenir compte de la fluorescence et de la photolyse, il paraît, d'après nos observations, que ce chiffre pourrait être aisément multiplié par un facteur 10. Ceci donnerait un ϵ_T réel de quelques milliers.

Aucun résultat plus précis ne pourra être obtenu par cette méthode sans une dépopulation appréciable de S_0 . On a donc cherché des dérivés du benzène présentant une intégrale $\int \epsilon d\nu$ plus élevée. La mesure a été faite à -160°C et les résultats figurent tableau 26. Malgré une augmentation d'un ordre de grandeur de l'absorption, aucun de ces dérivés n'a permis de mettre en évidence une dépopulation de l'état fondamental : ou bien l'excitation est encore trop faible, ou bien, plus fréquemment, la photolyse considérable empêche toute mesure précise, surtout à cause de l'absorption des produits de photolyse qui masquent l'absorption SS du produit étudié. Cependant la formation d'état triplet est mise en évidence par les phosphorescences intenses du durène [MEY63] et du para-xylène [BLA60], moyenne du toluène [KAN58], et très faible de l'hexa-méthyl-benzène [OLN63].

Avec ces dérivés méthylés, des bandes transitoires, analogues à celle du benzène, sont observées avec un décalage très comparable au déplacement bathochrome de la première transition SS (tableau 27).

Autres bandes d'absorption "permanente" ou "semi-permanente" dues à la photolyse.

Dans tous les cas, l'irradiation fait apparaître des fonds continus d'absorption dans l'UV et des bandes transitoires qui ne doivent pas être confondues avec une absorption TT. Avec le benzène, il apparaît des bandes "permanentes" (à 113°K) à 2770, 2660, 2540 Å. Des bandes très analogues ont été déjà observées et attribuées à la formation d'hexatriènes substitués [MIG66].

Tableau 26. Comparaison en solution alcoolique et à - 160°C
de l'intégrale d'excitation de la première transition SS.

	bande principale		Domaine d'intégration		$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon_{\nu} d\nu$ $\ell \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
	λ (Å)	ϵ max	λ_1	λ_2	
benzène	2540	280	2650	2250	$3,2 \times 10^5$
Hexaméthyl	2694	280	2850	2400	8 "
p-xylène	2738	1150	2750	2400	16 "
p-difluoro	2653	2770	2750	2325	38 "
durène	2757	1005	2800	2350	16 "
tétrachloro	2920	1525	2975	2500	33 "

Tableau 27. Bandes d'absorption transitoires observées en solution
à - 160°C.

	Maximum Abs. TT			Abs. SS (0-0)	
	λ (Å)	ν cm^{-1}	$\Delta\nu$	ν cm^{-1}	$\Delta\nu$
Benzène	4300	23 200	-	37 900	-
Toluène	4370	22 900	300	37 250	650
p-xylène	~ 4400	22 500	700	36 500	1400
durène	~ 4800	20 800	2400	36 300	1600
hexaméthylbenzène	~ 5000	20 000	3200	35 550	2350

Avec une concentration de 10^{-4} à 5.10^{-2} M/l en solution alcoolique, une nouvelle bande d'absorption à $3160 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ assez fine (500 cm^{-1} à mi-hauteur) est nettement visible (fig.24) et présente des caractéristiques particulières. Son déclin varie avec la température, mais aussi de manière très nette avec la quantité d' O_2 dissous. A -160°C et dans une solution alcoolique désoxygénée, sa durée de vie est infinie. Un réchauffement la fait disparaître ; en présence d'oxygène et à 113°K , le déclin a une durée de vie de quelques dizaines de millisecondes. Ce comportement est exactement celui qui est observé avec les bandes d'absorption "semi-permanentes" qui apparaissent par irradiation des dérivés méthylés (fig.24). La formation des radicaux avec le durène a été montrée par LEACH et MIGIRDICYAN [LEA67] notamment par l'étude du spectre d'excitation de la fluorescence doublet-doublet. L'attribution la plus simple pour la bande $3160 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ du benzène serait celle d'une absorption du radical phényl. En effet, son énergie correspond bien à celle qu'on pourrait attendre pour la deuxième transition intense doublet-doublet de ce radical. Cependant l'instabilité de ce radical est très grande, même à basse température, et BENSASSON [COMM.] a fait remarquer qu'il pourrait s'agir d'autres radicaux de type cyclo-hexadiényl qui ont été observés par radiolyse [LAND]. Le spectre donné par SHIDA et HANAZAKI [SHI70], mesuré dans le méthanol à 77°K , correspond bien aux bandes que nous observons dans l'ultraviolet. En irradiant du benzène à 20°K , LEACH [LEA58] a pu faire apparaître des bandes faibles entre 3220 et $2740 \overset{\circ}{\text{\AA}}$, mais qui disparaissent par réchauffement dès 45°K . La première transition doublet-doublet qui apparaît en absorption pour les radicaux des tétraméthylbenzènes [MIG68] et correspond à la fluorescence doublet-doublet, a été observée dans nos expériences avec le p-xylène et le toluène respectivement en 4575 et $4520 \overset{\circ}{\text{\AA}}$.

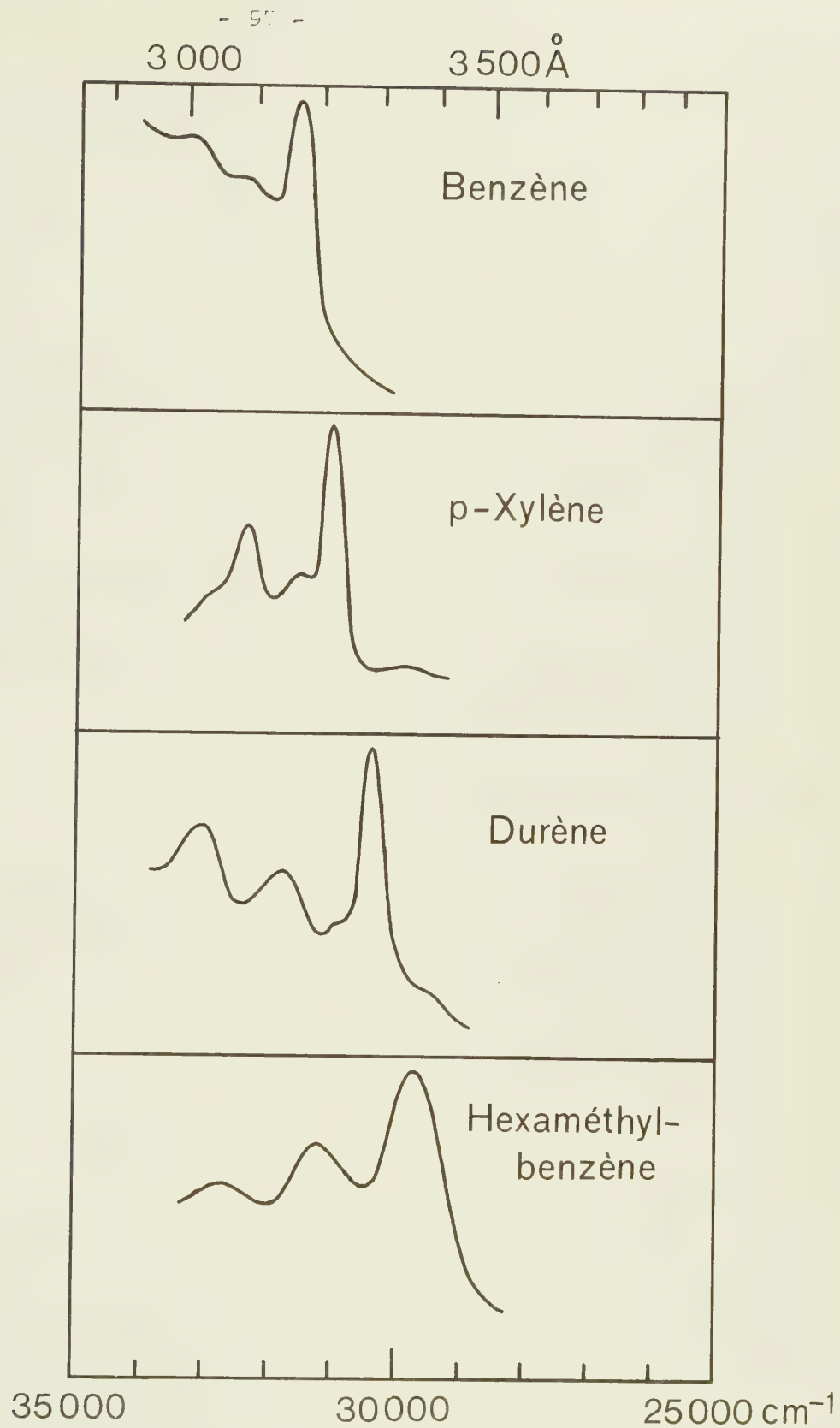


Figure 24 - Bandes d'absorption permanente apparaissant par irradiation.

III. PREVISION THEORIQUE DE L'ENERGIE DES ETATS ELECTRONIQUES TRIPLETS.

1) RAPPEL DE LA METHODE PPP ET APPLICATION AUX ETATS TRIPLETS.

A - Les approximations utilisées pour une molécule à $2n$ électrons et N noyaux.

a) La molécule isolée.

La molécule est supposée n'être soumise à aucun champ. Les couplages avec le solvant sont négligés a priori. Le choix des paramètres empiriques que l'on utilisera permet d'adapter les résultats du calcul, tout au moins en partie, aux effets de solvants. Ceux-ci peuvent être de l'ordre du dixième d'eV sur les énergies de transition des hydrocarbures aromatiques.

b) L'approximation de BORN-OPPENHEIMER.

Le mouvement des électrons, beaucoup plus rapide que celui des noyaux, permet de considérer que, pour chaque configuration des noyaux, l'état électronique de la molécule est quasi-stationnaire. L'hamiltonien total peut alors s'écrire en deux parties, l'une $H_e(x, X)$ correspondant à l'énergie électronique, l'autre $H_N(X)$ à l'énergie des noyaux, x et X étant les coordonnées des électrons et des noyaux. La fonction d'onde totale peut s'écrire sous forme d'un produit :

$$\Psi_e(x, X) \Psi_N(X)$$

L'hamiltonien électronique que l'on considère se réduit à :

$$H_e = \sum_{i=1}^{2n} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{i=1}^{2n} \sum_{J=1}^N \frac{Z_J e^2}{r_{iJ}} + \sum_{i > j=1}^{2n} \sum_{j=1}^{2n} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

où m est la masse au repos de l'électron, i et j se rapportent aux électrons et J aux noyaux, r la distance.

Les deux premiers termes représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons et l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux. L'énergie d'interaction des électrons entre eux est décrite par le troisième terme.

c) Séparabilité des électrons π .

La séparation des électrons en 2 classes σ et π est suggérée par les résultats spectroscopiques.

Les conditions de séparabilité ont été énoncées par LYKOS & PARR [LYK56] [LYK56].

La fonction d'onde électronique totale doit pouvoir se mettre sous la forme d'un produit antisymétrisé :

$$\Psi_e = [\Psi_\sigma \cdot \Psi_\pi]$$

L'approximation ainsi faite a été discutée par PARR [PAR 64].

Elle est en général suffisante pour rendre compte des niveaux électroniques excités les plus bas des polyènes et des polyacènes.

d) Description de l'état électronique au moyen d'orbitales moléculaires. (Cas d'une molécule plane).

On fait l'hypothèse que l'état électronique des électrons π de la molécule peut être décrit en terme d'un produit d'orbitales moléculaires. Ces orbitales sont recherchées sous forme d'une combinaison linéaire des orbitales atomiques $2p_z$ (l'axe oz étant pris perpendiculaire au plan de la molécule) de chaque atome de carbone :

$$\varphi_\ell = \sum_{p=1}^{p=N} C_{\ell p} X_p$$

χ_p est l'orbitale $2p_z$ du p ième atome de carbone. Les coefficients $c_{\ell p}$ sont tels que φ_{ℓ} est normée à l'unité.

La fonction d'onde polyélectronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Pour obtenir cette condition on utilise un déterminant de Slater, c'est-à-dire une fonction qui est la somme de toutes les distributions possibles de $2n$ électrons dans les $2n$ spin-orbitales choisies, affectées alternativement du signe + ou - suivant la parité de la permutation correspondante.

L'approximation introduite par ce découpage arbitraire en orbitales moléculaires et déterminants sera en partie corrigée au paragraphe C ci-après, en superposant les différentes configurations obtenues dans ce modèle.

Pour la composante de spin + 1 d'un état triplet à deux couches ouvertes, on a le déterminant :

$$\Psi(1,2,\dots,2n) = (2n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1 & \bar{\varphi}_1 & \dots & \varphi_{n-1} & \bar{\varphi}_{n-1} & \varphi_n & \varphi_{n+1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix}$$

où φ_i est la spin-orbitale de spin α et $\bar{\varphi}_i$ celle de spin β .

Le facteur $(2n!)^{-1/2}$ a pour but de normer Ψ à l'unité.

La recherche des meilleures orbitales moléculaires possibles constitue la méthode SCF que nous allons détailler.

B - La méthode du champ autocohérent pour un état triplet (SCF).

Le problème a été discuté par POPLÉ & NESBET [POP54], LONGUET-HIGGINS et POPLÉ [LON55] et LEFEBVRE [LEF57].

En 1960, Roothaan [ROO60] a donné la théorie du calcul SCF pour les états à plusieurs couches ouvertes.

Nous nous limiterons ici à un résumé appliqué au cas des triplets à deux couches ouvertes.

La fonction d'onde est recherchée sous la forme du déterminant Ψ , somme des permutations :

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \sum_P (-1)^P \left\{ \varphi_1(1) \overline{\varphi_1(2)} \dots \dots \varphi_{n-1}(2n-3) \varphi_{n-1}(2n-2) \varphi_n(2n-1) \varphi_{n+1}(2n) \right\}$$

L'énergie électronique est :

$$E = \int \Psi^* H_e \Psi d\tau$$

$$\text{avec } H_e = \sum_{i=1}^{2n} \mathcal{K}(i) + \sum_{i>j}^{2n} \sum_{j=1}^{2n} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\text{on pose : } J_{ij} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) dv_1 dv_2$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(2) \varphi_j(1) dv_1 dv_2$$

$$\mathcal{E}_i^N = \int \varphi_i^* \mathcal{K} \varphi_i dv$$

En tenant compte des propriétés des J_{ij} et K_{ij} , on obtient E en fonction des orbitales moléculaires monoélectroniques inconnues :

$$\begin{aligned} E = & \sum_{k=1}^{n-1} 2 \mathcal{E}_k^N + \sum_{k,l=1}^{n-1} (2 J_{kl} - K_{kl}) && \text{énergie des couches fermées} \\ & + \mathcal{E}_n^N + \mathcal{E}_{n+1}^N + J_{nn+1} - K_{nn+1} && \text{énergie des 2 couches ouvertes} \\ & + \sum_{k=1}^{n-1} [(2 J_{kn} - K_{kn}) + (2 J_{k,n+1} - K_{k,n+1})] && \text{interaction des couches ouvertes et fermées.} \end{aligned}$$

L'état que l'on recherche est le triplet de plus basse énergie. On peut substituer au problème des valeurs propres, la recherche de la minimisation absolue de :

$$E(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n, \varphi_{n+1}).$$

Pour cela on annulera la variation δE du premier ordre. Les conditions d'orthonormalisation des orbitales imposent une dépendance de leurs variations élémentaires :

$$\int \delta \varphi_i^* \varphi_j dv + \int \varphi_i^* \delta \varphi_j dv = 0 \quad \forall i, j \in (1, \dots, n+1)$$

Ces relations jointes à $\delta E = 0$ fournissent le système à résoudre.

Pour calculer δE on peut utiliser deux opérateurs linéaires J_a et K_a pour $a = 1, 2, \dots, (n+1)$

$$J_a(i)\varphi(i) = \int \varphi_a^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_a(j) dv_j \quad \varphi(i)$$

$$K_a(i)\varphi(i) = \int \varphi_a^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi(j) dv_j \quad \varphi_a(i)$$

On pose alors :

$$J_c = \sum_{k=1}^{n-1} J_k ; K_c = \sum_{k=1}^{n-1} K_k \quad (\text{couches fermées})$$

$$J_o = \frac{1}{2} (J_n + J_{n+1}) ; K_o = \frac{1}{2} (K_n + K_{n+1}) \quad (\text{couches ouvertes})$$

δE est défini par l'élément de matrice des opérateurs : $(\mathcal{H} + 2J_c - K_c + 2J_o - K_o)$ et $(\mathcal{H} + 2J_c - K_c + 2J_o - 2K_o)$ pris respectivement entre les fonctions φ_k et $\delta \varphi_k$ d'une part, φ_m et $\delta \varphi_m$ d'autre part, et les quantités complexes conjuguées.

La technique des paramètres de LAGRANGE étendue au domaine complexe permet de substituer au système :

$$\delta E = 0$$

$$\int \delta \varphi_i^* \varphi_j dv + \int \varphi_i^* \delta \varphi_j dv = 0$$

l'équation :

$$\delta E + \sum_{i,j=1}^{n+1} (-2 \theta_{ji}) (\int \delta \varphi_i^* \varphi_j dv + \int \varphi_i^* \delta \varphi_j dv) = 0$$

(θ_{ji} , paramètres complexes à déterminer) qui s'identifie au système de deux équations liées :

$$[\mathcal{K} + 2\mathcal{J}_c - K_c + 2\mathcal{J}_o - K_o] \varphi_k = \sum_{j=1}^{n+1} \varphi_j \theta_{jk}$$

avec $k=1, \dots, n-1$ (couches fermées)

$$\frac{1}{2} [\mathcal{K} + 2\mathcal{J}_c - K_c + 2\mathcal{J}_o - 2K_o] \varphi_m = \sum_{j=1}^{n+1} \varphi_j \theta_{jm}$$

avec $m=n, n+1$ (couches ouvertes)

et leurs complexes conjugués. Les valeurs $j = 1, 2, \dots, (n+1)$ couvrent les deux sortes de couches, mais il est possible de former un système équivalent au précédent où les couches fermées se séparent des couches ouvertes. En effet, en tenant compte de l'hermiticité des opérateurs et de la matrice des multiplicateurs de LAGRANGE, on montre que :

$$\theta_{mk} = - \int \varphi_m^* K_o \varphi_k dv$$

A l'aide du tableau des θ_{mk} , on construit deux opérateurs linéaires M_c et M_o , le premier transformant une orbitale de couche ouverte en une combinaison d'orbitale de couche fermée, le second effectuant une transformation de l'autre genre.

$$- \sum_m \varphi_m \theta_{mk} = \sum_m \varphi_m \int \varphi_m^* K_o \varphi_k dv = 2 M_o \varphi_k$$

$$- \sum_\ell \varphi_\ell \theta_{\ell m} = \sum_\ell \varphi_\ell \int \varphi_\ell^* K_o \varphi_m dv = M_c \varphi_m$$

Les deux équations liées peuvent maintenant s'écrire :

$$[\mathcal{K} + 2J_c - K_c + 2J_o - K_o + 2M_o] \varphi_k = \sum_{\ell=1}^{n-1} \varphi_\ell \eta_{\ell k}$$

$$[\mathcal{K} + 2J_c - K_c + 2J_o - 2K_o + 2M_c] \varphi_m = \sum_{\substack{m'=n \\ n+1}} \varphi_m \eta_{m'm}$$

soit en notation matricielle :

$$F_c \Phi_c = \Phi_c \eta_c$$

$$F_o \Phi_o = \Phi_o \eta_o$$

La séparation est donc effectuée - Après une transformation unitaire sur Φ_c , qui devient $\Phi_c U_c$, les transformées de F_c et η_c sont

$$F'_c = F_c$$

$$\eta'_c = U_c^{-1} \eta_c U_c ;$$

de même celles de F_o et η_o sont

$$F'_o = F_o$$

$$\eta'_o = U_o^{-1} \eta_o U_o$$

dans la transformation $\Phi_o \rightarrow \Phi_o U_o$.

Le choix de U_c et de U_o permet de faire en sorte que η'_c et η'_o soient des matrices diagonales réelles.

On peut alors écrire en revenant aux composantes de Φ_c et Φ_o et en omettant les "primes" :

$$F_c \varphi_k = \eta_k \varphi_k \text{ (couches fermées)}$$

$$F_o \varphi_m = \eta_m \varphi_m \text{ (couches ouvertes)}$$

Il est commode de disposer d'un seul opérateur pour toutes les couches. Ceci est possible par le choix de l'opérateur F suivant :

$$F = H + 2(J_c + J_o) - K_c + K_o + 2(M_c + M_o - K_o)$$

On montre alors qu'on peut écrire :

$$F \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \text{ pour toutes les couches.}$$

Ces équations analogues à celles de FOCK pour la molécule à couches complètes, sont résolues par iterations, jusqu'à la précision désirée.

Expressions de l'énergie

L'expression générale de l'énergie des électrons peut s'écrire :

$$\begin{aligned} E = & \sum_k 2\epsilon_k^N + \sum_k \sum_l (2 J_{kl} - K_{kl}) \\ & + \sum_m \epsilon_m^N + \frac{1}{2} \sum_m \sum_n (J_{mn} - K_{mn}) \\ & + \sum_k \sum_m (2 J_{km} - K_{km}) \end{aligned}$$

ou encore :

$$\begin{aligned} E = & \sum_k 2\epsilon_k^N + \sum_l (2 J_{kl} - K_{kl}) + \frac{1}{2} \sum_m (2 J_{km} - K_{km}), \\ & + \frac{1}{2} \sum_m 2\epsilon_m^N + \sum_n (J_{mn} - K_{mn}) + \sum_l (2 J_{lm} - K_{lm}) \end{aligned}$$

- A la convergence d'un calcul utilisant le formalisme des deux opérateurs on a :

$$E = \sum_k (\epsilon_k^N + \eta_k) + \frac{1}{2} \sum_m (\epsilon_m^N + \eta_m)$$

- A la convergence d'un calcul utilisant le formalisme d'un opérateur unique on a :

$$E = \sum_k (\epsilon_k^N + \epsilon_k) + \frac{1}{2} \sum_m (\epsilon_m^N + \epsilon_m) - \sum_{k,m} K_{km} - \frac{1}{4} \sum_{m,n} K_{mn}$$

Dans le programme BESSIS-CHALVET qui utilise le formalisme à un seul opérateur, on pose :

$$\epsilon'_k = \epsilon_k - \sum_m K_{km}$$

$$\epsilon'_m = \epsilon_m - \frac{1}{2} \sum_n K_{mn}$$

$$\epsilon'_v = \epsilon_v + \sum_m K_{mv}$$

L'énergie peut alors s'écrire plus simplement :

$$E = \sum_k (\epsilon_k^N + \epsilon'_k) + \frac{1}{2} \sum_m (\epsilon_m^N + \epsilon'_m)$$

Parmi les solutions φ_i de l'équation $F \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$ on retient la suite d'orbitales correspondant au minimum minimorum de la fonctionnelle $F(\varphi_1, \dots, \varphi_{n-1}, \varphi_n, \varphi_{n+1})$. Le déterminant correspondant est la fonction d'onde SCF de l'état T_1 .

On peut réaliser à partir de ce déterminant les mono-excitations (au sens orbital) :

$$m \rightarrow v \qquad k \rightarrow m \qquad k \rightarrow v$$

Les fonctions correspondantes de symétrie de spin convenable peuvent être considérées comme des approximations des fonctions d'onde des états triplets supérieurs T_j .

C - L'interaction de configurations.

Il est possible d'améliorer les résultats précédents concernant l'état T_1 et les autres triplets, en recherchant les fonctions d'onde sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de SLATER connus comprenant notamment ceux trouvés précédemment. La méthode variationnelle s'applique encore pour déterminer les coefficients inconnus.

L'intérêt de cette méthode, qui constitue en même temps sa limitation, réside dans le fait qu'on peut toujours augmenter la base du développement sans qu'un critère de dimension puisse être défini de manière rigoureuse.

Si Ψ est une fonction d'onde approchée, la valeur moyenne correspondante de l'énergie est :

$$E = \frac{\int \Psi^* H_e \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

On recherche Ψ sous la forme :

$$\Psi = \sum_{i=1}^p c_i \Psi_i \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^p c_i^2 = 1$$

où les Ψ_i constituent une base orthonormée construite avec les déterminants de Slater retenus.

En faisant $\delta E = 0$, on montre en utilisant l'hermiticité des matrices : $H_{ij} = \int \Psi_j^* H \Psi_i d\tau$
et $S_{ij} = \int \Psi_j^* \Psi_i d\tau$

que $\delta E = 0$ entraîne $\sum_{i=1}^p c_i (H_{ij} - E S_{ij}) = 0 \quad (j = 1 \dots p)$

La résolution de ce système de p équations linéaires à p inconnues (les C_i) avec un paramètre E , est non triviale seulement si

$$\det (H_{ji} - ES_{ji}) = 0$$

ce qui conduit à une série de valeurs possibles de E .

On résoud alors le système pour les valeurs possibles de E .

Choix des Ψ_i : Il est pratique d'utiliser comme Ψ_i les fonctions obtenues par excitation de l'état fondamental SCF déjà calculé. Certaines propriétés peuvent alors être démontrées, que nous rappellerons ici :

- L'interaction des fonctions de symétrie de spin ou d'espace différente est nulle.
- L'interaction directe des fonctions d'état plus que di-excité (tri-excité etc...) par rapport à une configuration donnée est nulle (les termes de l'opérateur sont biélectroniques au plus). Cependant, ces fonctions peuvent agir par l'intermédiaire d'autres fonctions elles-mêmes mono- ou di-excitées par rapport à l'état en question.
- L'abaissement ΔE de l'énergie de la configuration Ψ_1 obtenue lors de l'interaction avec une autre fonction Ψ_2 dont l'énergie H_{22} est telle que $H_{22} > H_{11}$ avant I.C., est :

$$\Delta E = \frac{(H_{12})^2}{H_{22} - H_{11}}$$

$$(\text{si } 4(H_{12})^2 \ll (H_{11} - H_{22})^2)$$

- Le théorème de BRILLOUIN n'est pas applicable si l'état SCF comporte des couches ouvertes. Certaines fonctions à 4 couches ouvertes mono-excitées par rapport à l'état SCF interagissent avec celui-ci et sont susceptibles de le stabiliser.

D - La méthode semi-empirique PARISER-PARR-POPLE pour les triplets.

La séparation des électrons en deux classes σ et π est dorénavant admise. La méthode du champ autocohérent est appliquée aux électrons π seulement. Le terme $\mathcal{H}(i)$, qui représentait l'énergie de l'électron i en présence des noyaux, est remplacé par $\mathcal{H}^N(i)$ qui représente l'énergie du i ème électron p_i en présence des coeurs (comprenant les noyaux et les électrons sigma liés).

Si l'on utilise le formalisme à un seul opérateur indiqué ci-dessus, le calcul est analogue à celui du cas des couches fermées. L'opérateur F a été explicité au paragraphe B. Il faut calculer et diagonaliser, à chaque stade du calcul itératif SCF, la matrice d'élément F_{pq} en utilisant pour sa détermination les approximations de PARISER-PARR.

$$F_{pq} = \int \chi_p^* F \chi_q dv$$

$$= \int \chi_p^* \left[\mathcal{H}_1 + 2J_2 - K_2 + 2J_3 - K_3 + 2M_4 + 2M_5 - 2K_6 \right] \chi_q dv$$

p, q numérotent les atomes de carbone, porteurs chacun d'une orbitale χ du type $2p_z$. En groupant les opérateurs comme indiqué, on obtient les six termes suivants :

$$F_{pq} = H_{pq}^N + \sum_k [2(pq | kk) - (pk | kq)]$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_m [2(pq | mm) - (pm | mq)]$$

$$+ \sum_k \sum_m [c_{kp} (km | mq) + c_{kq}^* (pm | mk)]$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_n \sum_m [c_{np} (nm | mq) + c_{nq}^* (pm | mn)]$$

$$- \sum_m (pm | mq)$$

On fait l'approximation du recouvrement différentiel nul (ZD0), c'est-à-dire $\chi_p^*(1)\chi_q(1) = 0$ si $p \neq q$. Ceci annule les (pq/rs) si $r \neq s$ ainsi que les (pq/rr) si $p \neq q$.

$$\text{On pose : } P_{rs} = 2 \sum_k C_{kr}^* C_{ks} + \sum_m C_{mr}^* C_{ms} = P_{rs}^c + P_{rs}^o$$

(couches fermées) (couches ouvertes)

Il vient en groupant les 2ème et 3ème termes, et les 4ème et 5ème :

$$\begin{aligned} F_{pq} = & H_{pq}^N + \sum_r P_{rr} (pq | rr) - \frac{1}{2} P_{qp} (pp | qq) \\ & + \sum_r \frac{1}{2} [P_{rp} P_{qr}^o (rr | qq) + P_{qr} P_{pr}^o (pp | rr)] \\ & - P_{qp}^o (pp | qq) \end{aligned}$$

Calculs numériques et évaluation empirique de différents termes :

Les calculs ont été faits sur ordinateur CDC 3 600 grâce au programme réalisé par BESSIS et CHALVET. Nous avons adopté les valeurs standard des paramètres empiriques comme indiqué ci-dessous.

La dernière formule du paragraphe précédent, donne en tenant compte des approximations de PARISER-PARR

- pour $p = q$:

$$\begin{aligned} F_{pp} = & H_{pp}^N + \sum_r P_{rr} (pp | rr) - \frac{1}{2} P_{pp} (pp | pp) \\ & + \sum_r [P_{rp} P_{pr}^o (rr | pp)] - P_{pp}^o (pp | pp) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & - \text{pour } p \neq q : F_{pq} = H_{pq}^N - \frac{1}{2} P_{qp} (pp | qq) \\ & + \sum_r \frac{1}{2} [P_{rp} P_{qr}^o (rr | qq) + P_{qr} P_{pr}^o (pp | rr)] - P_{qp}^o (pp | qq) \end{aligned}$$

1) Evaluation de H_{pp}^N :

On choisit [BES]

$$H_{pp}^N = - I_p - \sum_{q \neq p} (pp | qq)$$

où I_p est l'énergie d'ionisation du $p^{\text{ème}}$ atome dans son état de valence = 11,22 eV (pour les hydrocarbures aromatiques).

2) Evaluation de H_{pq}^N :

Ce terme est usuellement négligé pour les atomes p et q non voisins. Sinon, H_{pq}^N est considéré comme un paramètre empirique. On a choisi la valeur standard $H_{pq}^N = - 2,39$ eV pour toutes les liaisons des aromatiques.

3) Evaluation des intégrales $(pp | pp)$

On choisit :

$$(pp | pp) = I_p - A_p$$

où A_p est l'affinité électronique du $p^{\text{ème}}$ atome dans son état de valence moléculaire. Les valeurs usuellement admises pour les carbones qui nous intéressent ici sont :

$$I_p = 11,22 \text{ eV} \quad A_p = 0,69 \text{ eV}$$

$$\text{d'où } (pp | pp) = 10,53 \text{ eV}$$

4) Evaluation des intégrales $(pp | qq)$

On utilise l'approximation de PARISER-PARR [PAR53] des sphères uniformément chargées. Les valeurs des Z effectifs, calculées à l'aide de la formule de SLATER, sont de 3,250.

L'effet "miroir" des orbitales moléculaires et les états + et - dans la méthode P.P.P. appliquée aux états triplets des hydrocarbures alternants.

On démontre que les solutions de l'équation $F\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$ vérifient l'effet miroir analogue à celui que l'on rencontre dans la méthode HUCKEL ou dans la méthode P.P.P. appliquée aux états singulets, à savoir :

- Les ϵ_i peuvent être associées par couples ϵ_i, ϵ_j tels que :

$$\epsilon_i + \epsilon_j = \text{constante}$$

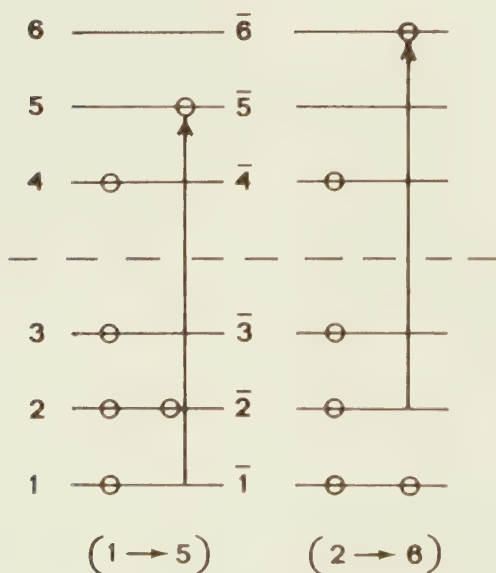
- Les orbitales correspondantes vérifient :

$$C_{ip} = C_{jp} \text{ pour toute } \chi_p \text{ centrée sur un atome marqué}$$

$$C_{ip} = -C_{jp} \text{ pour toute } \chi_p \text{ centrée sur un atome non marqué}$$

Comme dans le cas des singulets, il en résulte la possibilité de grouper les excitations qui ne sont pas leur propre image, par couples d'excitations dégénérées. A une excitation conduisant à un état triplet à deux couches ouvertes, est associée son "image" dans le miroir défini ci-dessus. Plus généralement, à l'une des fonctions triplets cor-

respondant à une excitation il est possible d'associer l'une des fonctions triplets correspondant à l'excitation image. Par exemple, les mono-excitations par rapport au triplet T_1 dégénérées $(1 \rightarrow 5)$ et $(2 \rightarrow 6)$ (figure ci-contre) conduisent chacune à trois fonctions à 4 couches ouvertes que l'on peut écrire au moyen de 4 déterminants (repérés ici seulement par les couches ouvertes) :



$$\begin{aligned} \Psi_A &= (2)^{-\frac{1}{2}} (|\bar{1}345| - |\bar{1}\bar{3}45|) \\ 1 \rightarrow 5 \quad \Psi_B &= (2)^{-\frac{1}{2}} (|\bar{1}3\bar{4}5| - |\bar{1}34\bar{5}|) \\ \Psi_C &= (2)^{-\frac{1}{2}} (|\bar{1}\bar{3}45| + |\bar{1}3\bar{4}\bar{5}| - |\bar{1}345| - |\bar{1}\bar{3}4\bar{5}|) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Psi_D &= (2)^{-\frac{1}{2}} | \bar{2}346 | - | 2\bar{3}46 | \\
 2 \rightarrow 6 \quad \Psi_E &= (2)^{-\frac{1}{2}} | 23\bar{4}6 | - | 234\bar{6} | \\
 \Psi_F &= (2)^{-\frac{1}{2}} | \bar{2}346 | + | 2\bar{3}46 | - | 23\bar{4}6 | - | 234\bar{6} |
 \end{aligned}$$

Avec les déterminants écrits de cette manière, on montre que les paires de fonctions dégénérées sont les suivantes :

$$\Psi_A \text{ et } \Psi_E \quad . \quad \Psi_B \text{ et } \Psi_D \quad . \quad \Psi_C \text{ et } \Psi_F$$

Les combinaisons linéaires de ces fonctions dégénérées affectées du signe + ou - permettent de créer, avant une interaction de configurations plus générale, deux classes de fonction d'onde : la classe des fonctions + et celle des fonctions -, qui, comme dans le cas des singulets, vérifient les propriétés ci-dessous qui sont liées aux approximations de PARISER-PARR.

- les fonctions + n'interagissent pas avec les fonctions -.

- Les moments de transition dipolaire électrique entre états + ou entre états - sont nuls..

Les fonctions correspondant à une excitation qui est sa propre image, se comportent à ces deux points de vue comme les combinaisons + s'il s'agit de fonctions à deux couches ouvertes, et comme des combinaisons + ou - s'il s'agit de fonctions à quatre (ou plus) couches ouvertes.

De par leur nature, ces deux propriétés restent valables après toute interaction de configurations construites à l'aide des orbitales moléculaires φ_i . Elles permettent donc d'attribuer à chaque état physique un caractère de pseudo-symétrie qui complète l'étiquetage lié au groupe de symétrie spatiale de la molécule. Une convention de signe a été choisie par PARISER [PAR56] dans le cas des deux couches ouvertes. Cette définition est généralisable pour 4 et 6 couches ouvertes et nous adoptons ici la même convention de signe.

2) - Détermination des configurations excitées

A partir d'une configuration électronique donnée Y décrite par l'occupation des $2n$ orbitales par $2n$ électrons à raison de 0,1 ou 2 électrons par orbitale, on peut réaliser un grand nombre d'excitations, en déplaçant un ou plusieurs électrons. Chaque nouvelle configuration à deux couches ouvertes ainsi obtenue conduit à une fonction d'onde triplet et à une fonction singulet, alors que les configurations à quatre couches ouvertes permettent de construire deux singulets, trois triplets et un quintuplet. Du point de vue mathématique, toutes les fonctions de même multiplicité, de même composante de spin et de même symétrie spatiale, peuvent être utilisées dans une interaction de configurations; mais étant donné la nature au plus biélectronique des opérateurs utilisés, on peut prévoir que leur action sur l'énergie de la configuration de référence Y diminue rapidement avec le rang de l'excitation puisque une triexcitation ne peut agir que par l'intermédiaire d'une mono-excitation ou d'une di-excitation. On s'intéresse donc seulement, a priori, aux configurations mono- et di-excitées par rapport à la configuration Y que l'on désignera respectivement par les symboles $1/Y$ et $2/Y$. Avant de faire un choix, on a dressé la liste complète des mono- et di-excitations issues des configurations fondamentales singulet et triplet, et conduisant à des états triplets. On a considéré le cas de molécules à 6, 10, 12, 14 et 18 électrons répartis dans un nombre toujours double de spin orbitales. Le nombre total des $1/T_1$ et $2/T_1$ dans chaque cas a été calculé pour les grosses molécules, à l'aide d'un programme [LEC] donnant simultanément le nombre de couches ouvertes et la symétrie de la configuration d'après la symétrie des orbitales SCF indiquées tableau 28. La répartition de ces excitations en $1/S_0$, $2/S_0$ et $3/S_0$, a été établie, ainsi que la répartition des $2/S_0$ en $1/T_1$, $2/T_1$ et $3/T_1$. Les nombres sont donnés tableau 29.

A titre d'exemple, on donne tableau 30 la répartition des $1/T_1$ et $2/T_1$ dans les différentes symétries et en distinguant le nombre de couches ouvertes pour le naphthalène et le benzène.

Pour le benzène, le petit nombre d'électrons π conduit au nombre total d'excitations triplets relativement faible de 121.

La liste complète peut en être aisément établie en considérant les excitations par rapport à S_0 . Le tableau 31 donne le nombre de chaque type d'excitation conduisant à une configuration triplet. Le cas du benzène de symétrie D_{2h} est envisagé pour les raisons qu'on verra plus loin.

Tableau 29. Répartition des mono et di-excitations triplets par rapport à S_0 et T_1 .

BENZENE D_{2h}	$1/T_1$ Total : 12	$2/T_1$ Total : 43	$3/T_1$
$1/S_0$ Total : 8 + T_1	4	4	0
$2/S_0$ Total : 27	8	14	5
$3/S_0$	0	25	
NAPHTALENE	$1/T_1$ Total : 32	$2/T_1$ Total : 304	$3/T_1$
$1/S_0$ Total : 24 + T_1	8	16	0
$2/S_0$ Total : 200	24	92	84
$3/S_0$	0	196	
BIPHENYLE	$1/T_1$ Total : 45	$2/T_1$ Total : 595	$3/T_1$
$1/S_0$ Total : 35 + T_1	10	25	0
$2/S_0$ Total : 405	35	170	200
$3/S_0$	0	400	
ANTHRACENE	$1/T_1$ Total : 60	$2/T_1$ Total : 1047	$3/T_1$
$1/S_0$ Total : 48 + T_1	12	36	0
$2/S_0$ Total : 735	48	282	505
$3/S_0$	0	729	
TETRACENE	$1/T_1$ Total : 96	$2/T_1$ Total : 2632	$3/T_1$
$1/S_0$ Total : 80 + T_1	16	64	0
$2/S_0$ Total : 1944	80	632	1232
$3/S_0$	0	1936	

Tableau 30 . Nombre de mono et di-excitations triplets par rapport à la configuration triplet inférieure
Le nombre de configurations à 2, 4 ou 6 couches ouvertes est précisé pour chaque symétrie.

		A _g				B _{1g}				B _{2u}				B _{3u}				Total		
		2	4	6		2	4	6		2	4	6		2	4	6		2	4	6
NAPHTALENE	1/T ₁	2	6	0		6	2	0		2	4	0		6	4	0		16	16	0
		8				8				6				10				32		
	2/T ₁	18	40	8		34	40	8		40	32	10		32	32	10		124	144	36
		66				82				82				74				304		
BENZENE D _{2h}	1/T ₁	0	2	0		4	1	0		0	2	0		3	0	0		7	5	0
		2				5				2				3				12		
	2/T ₁	4	4	0		8	4	0		10	0	1		8	4	0		30	12	1
		8				12				11				12				43		
	1/S ₀	2				2				3				2				9		

Tableau 31 - Nombre des polyexcitations triplets (électrons π)
par rapport à l'état fondamental S_0 du benzène D_{2h}
(on considère les six orbitales non dégénérées)

		: Nombre de couches ouvertes :				
: Excitations	:	2	4	6	: Total	:
: 1/ S_0	:	9	0	0	: 9	:
: 2/ S_0	:	18	9	0	: 27	:
: 3/ S_0	:	36	12	1	: 49	:
: 4/ S_0	:	18	9	0	: 27	:
: 5/ S_0	:	9	0	0	: 9	:
: 6/ S_0	:	0	0	0	: 0	:
: Total	:	90	30	1	: 121	:
: Déterminants	:				:	:
: composants de	:	90	120	15	: 225	:
: triplet	:				:	:
: Fonctions	:				:	:
: propres de S^2	:	90	90	9	: 189	:

3) - Choix de l'interaction de configurations

Le programme utilisé [BES] permet d'opérer sur les combinaisons linéaires de 144 déterminants. Le problème est de systématiser à l'intérieur de cette capacité maximum un choix de configurations qui soit réalisable avec toutes les molécules de la série considérée, afin d'obtenir une série de valeurs calculées homogènes. Pour le benzène, il nous est possible de procéder à une interaction de configurations complète (121 excitations, 225 déterminants) en séparant les symétries. Pour le naphthalène, il n'est déjà plus possible d'utiliser la totalité des $2/T_1$, qui représentent à elles seules 304 excitations et 1340 déterminants. Une sélection est donc nécessaire.

Les excitations spatiales les plus simples que l'on pourrait d'abord penser à utiliser, c'est-à-dire les mono-excitations par rapport à l'état triplet métastable, ne correspondent pas toujours aux états de plus faible énergie. Il arrive parfois que, dans une même symétrie, certaines $2/T_1$ aient une énergie inférieure à celle des $1/T_1$, en raison des symétries spatiales des orbitales. Ceci est parfaitement illustré par le calcul des états B_{2u} que nous détaillerons plus loin. Une deuxième considération importante provient de la non-application du théorème de BRILLOUIN à toutes les fonctions à couches ouvertes. Ce théorème prévoit une interaction nulle des configurations mono-excitées par rapport à un état auto-cohérent à couches complètes. Dans le cas du triplet fondamental à deux couches ouvertes, nous verrons que des mono-excitées à 4 couches ouvertes stabilisent sensiblement l'état auto-cohérent. On ne peut donc pas non plus éliminer les $1/T_1$, d'autant plus que, dans le cas des symétries A_g et B_{1g} qui peuvent donner lieu à des transitions permises à partir de T_1 (B_{2u}), ces configurations monoexcitées contribuent seules de manière importante à la force d'oscillateur.

On désire rendre compte des états électroniques jusqu'à 6 eV environ au-dessus de l'état triplet métastable.

L'I.C. que l'on envisage vise non seulement à améliorer la fonction d'onde auto-cohérente de l'état T_1 , mais aussi et surtout à décrire ces états excités. En raison du dénominateur du terme :

$$\frac{(\Psi_i H_e \Psi_j)^2}{E_i - E_j} \quad (\text{cf page 108})$$

il paraît justifié de choisir le plus grand nombre possible de fonctions dont l'énergie, avant I.C., est voisine de celle de l'état que l'on désire calculer. Ceci va permettre de négliger, avec moins de scrupules, les configurations dont l'énergie est a priori très élevée, telles que les excitations déplaçant plus de 2 électrons. Mais faut-il aller dans cette voie jusqu'à supprimer systématiquement toutes les excitations dont l'énergie, avant I.C., serait supérieure à une limite donnée ?

C'est l'attitude adoptée par HOYTINK dans un calcul, limité au naphtalène et publié pendant ce travail. Il écrête à $3,3 \beta$, soit 7,5 eV au dessus du T_1 SCF. Ceci peut paraître a priori insuffisant pour un calcul destiné à atteindre les états d'énergie aussi élevée que 5 ou 6 eV. Une réponse plus précise va être fournie par l'examen d'une série d'I.C.

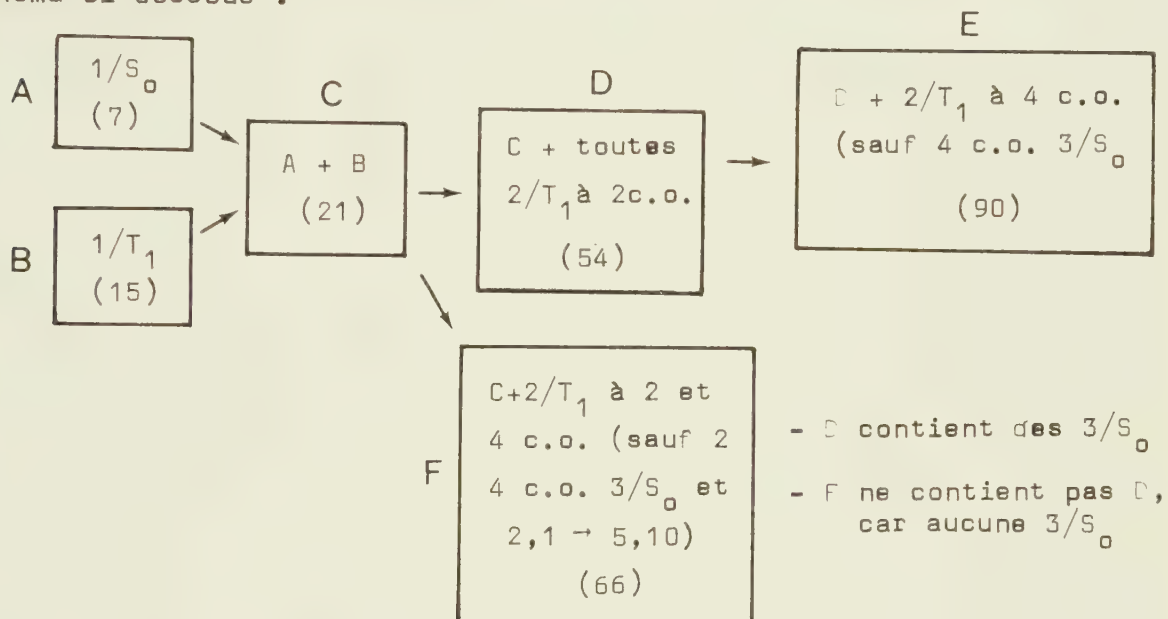
Une autre attitude consiste à considérer d'abord la nature de l'excitation (mono, di, ou tri-excitation) par rapport aux deux états de référence physiquement importants S_0 et T_1 , puis faire un choix tenant compte de la dimension globale que l'on désire donner à l'I.C., en écartant certaines configurations excédentaires d'après leur nature physique, plutôt que pour des raisons mathématiques.

Cette méthode semble présenter l'avantage de conserver un nombre appréciable de configurations de chaque rang d'excitation à toutes les altitudes en énergie. Le résultat attendu est donc une sorte de moyennisation des effets. Des exemples d'aberrations marquées dans les résultats dues à des choix inadéquats des configurations, seront donnés plus loin.

Etant donné les approximations nombreuses qui sont inhérentes à la méthode PPP, il ne semble pas raisonnable de vouloir rendre compte avec une précision de l'ordre du dixième d'eV, des faits expérimentaux. Seuls, le nombre, la symétrie et l'ordre des états ainsi que l'ordre de grandeur des forces d'oscillateur seront considérés comme significatifs dans une région spectrale de l'ordre de 1'eV. Nous allons voir sur l'exemple du naphtalène que certaines précautions sont déjà nécessaires pour obtenir ces renseignements avec une crédibilité suffisante.

Calculs préliminaires sur le Naphtalène

Pour se rendre compte de la fluctuation sur l'énergie calculée en fonction du nombre de configurations interagissantes, on a d'abord comparé les résultats obtenus pour les états de symétrie B_{2u} (symétrie de T_1) avec différentes I.C. d'étendue croissante, selon le schéma ci-dessous :



Le chiffre indiqué entre parenthèses pour chaque calcul de A à F donne le nombre de configurations fonctions propres de S^2 .

Les résultats numériques obtenus sont donnés dans les 2 tableaux suivants 32 et 33 et comparés avec les valeurs de PARISER et de HOYTINK, obtenues avec des I.C. plus limitées :

- 1 - L'énergie de T_1 (SCF) est très modifiée par l'I.C. : jusqu'à 0,94 eV, et est déjà minimisée de 0,26 eV par l'action des seules $1/T_1$. Ceci est lié au fait que le théorème de BRILLOUIN n'est pas applicable aux 4 couches ouvertes. Cependant, il faut noter que l'état T_1 est constitué dans toutes les I.C. par plus de 88 % de l'état donné par le calcul SCF : dans les calculs A, B, C et F les coefficients de la fonction SCF sont respectivement : 0.95, 0.98, 0.95 et 0.94

Tableau 32 - Energie des états $^3B_{2u}$ du naphthalène d'après les différents calculs A à F utilisant des interactions de configurations de taille croissante.

		DE GROOT							
: PARISER	: HOYTINK	: A	: B	: C	: D	: E	: F		
[56]	[67]								
: T_1 (eV)	:	: -365.91	: -365.75	: -366.07	: -366.30	: -366.25	: -366.43		
: ΔT_1 (eV)	:	: -0.42	: -0.26	: -0.58	: -0.81	: -0.76	: -0.94		
: 2.04 +	: 2.13 +	: 2.44 +	: 6.01 +	: 2.53 +	: 2.58 +	: 2.04 +	: 2.14 +		
: 4.52 +	: 4.19 +	: 4.82 +	: 6.11 +	: 4.20 +	: 4.18 +	: 4.05 +	: 4.12 +		
: 5.07 +	: 4.77 +	: 5.49 +	: 6.51 -	: 4.98 +	: 4.89 +	: 4.68 +	: 4.73 +		
: 7.03 -	: 6.23 +	: 7.74 -	: 7.25 -	: 6.50 +	: 6.06 +	: 5.85 +	: 5.82 +		
: 8.06 +	: 6.54 -	: 8.67 +	: 7.54 +	: 6.78 -	: 6.53 -	: 6.22 -	: 6.38 +		
: 10.87 +	: 6.88 +	: 11.57 +	: 7.81 -	: 6.92 +	: 6.75 +	: 6.32 +	: 6.38 -		
:	: 6.89 -	:	: 9.33 -	: 7.01 -	: 6.98 -	: 6.51 -	: 6.58 +		
:	:	:	: 9.39 +	: 7.92 +	: 7.18 +	: 6.54 +	: 6.67 -		
:	:	:	: 9.79 -	: 7.95 -	: 7.63 -	: 7.01 +	: 7.07 +		
:	:	:	:	:	:	:	:		
:	:	:	:	:	:	:	:		

T_1 SCF : - 365.49 eV

N.B. : les calculs C à F contiennent toutes les $1/S_0$.

Le reste est essentiellement constitué par la configuration diexcitée par rapport à T_1 qui est à elle-même sa propre image dans le diagramme des orbitales moléculaires. (Ceci d'ailleurs sera vrai aussi avec l'antracène et le tétracène).

Il se trouve que cette $2/T_1$ est aussi $1/S_0$, ce qui explique en partie la supériorité du calcul A ($1/S_0$) sur le calcul B ($1/T_1$).

- 2 - L'énergie des états obtenus avec les seules $1/T_1$ est très supérieure à celle obtenue avec les seules $1/S_0$. L'explication est simple :

Le deuxième état à 6.01 eV dans le calcul B se retrouve en 4ème position dans le calcul C, à 6.50 eV. Il se développe essentiellement sur une $1/T_1$, alors que les 3 premiers niveaux du calcul C se développent sur des $2/T_1$ d'énergie inférieure. Des situations analogues sont observées également avec d'autres symétries, A_g par exemple, et ont d'importantes répercussions sur la force d'oscillateur des transitions permises. Elles sont détaillées au chapitre IV.

- 3 - Le calcul de PARISER prévoit des transitions de plus faible énergie que le calcul analogue A. Cela provient de l'insuffisante minimisation du triplet T_1 dans le calcul PARISER.

- 4 - Comme prévu, les états triplets supérieurs sont nettement mieux optimisés avec les grandes I.C. que les premiers états. Cependant, la différence ne devient sensible qu'à une altitude supérieure à 5 eV et elle a donc peu d'importance pour nous.

- 5 - Malgré sa dimension très supérieure à ce qui avait été fait jusqu'ici pour le naphthalène, l'I.C. utilisant environ 360 fonctions propres de S^2 pour les 4 symétries (calcul F), ne modifie le plus souvent que légèrement les résultats des calculs C, D et E. Ceci va donc permettre d'utiliser une I.C. telle que C, de dimension moyenne, tout en connaissant à l'avance l'ordre de grandeur de l'approximation ainsi faite.

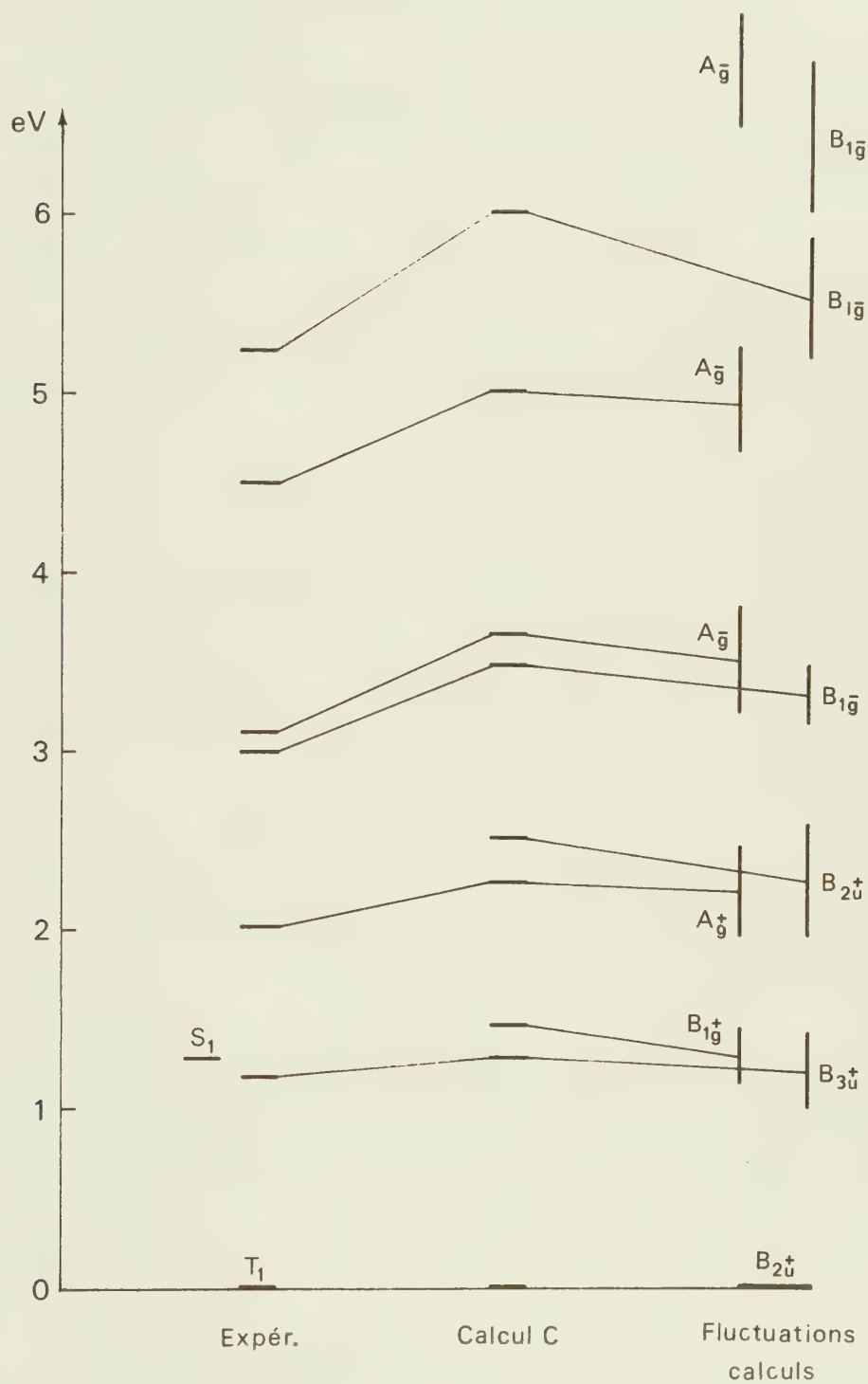


Figure 25 - Energie des états triplets du naphthalène par rapport à T_1 .
(Seuls sont donnés les niveaux les plus accessibles à l'expérience)

Pour la comparaison des spectres théoriques des polyacènes et du biphényle que nous avons en vue, la conclusion des remarques précédentes est qu'il semble raisonnable, avec les programmes actuellement disponibles, de limiter non pas tant la dimension de l'I.C. que la fluctuation qu'apporte la variation de cette dimension.

Lorsqu'un accroissement de dimension de l'I.C. entraîne une fluctuation inférieure à la séparation moyenne des niveaux expérimentaux, cet accroissement est sans utilité à notre point de vue, puisque notre but essentiel est d'étiqueter correctement les nouvelles bandes que nous avons observées. La figure 25 indique les fluctuations obtenues par les différents calculs dans le cas du naphthalène.

La solution retenue pour la série des polyacènes et le biphényle sera de prendre seulement en considération toutes les $1/S_0$ et toutes les $1/T_1$, c'est-à-dire l'I.C. du calcul C.

Le nombre de ces configurations est détaillé tableau 29.

Il doit être remarqué que parmi les $1/S_0$ se trouve une majorité de $2/T_1$: 16 sur 25 pour le naphthalène. De même pour les autres molécules où la proportion est toujours de 70 à 80 %. (Ce fait explique la qualité du calcul de PARISER pour les niveaux inférieurs).

Réciproquement, parmi les $1/T_1$ se trouve la même proportion de $2/S_0$.

Si notamment on complète les $1/S_0$ par celles des $1/T_1$ qui sont $2/S_0$, on obtient un échantillonnage correspondant à un critère très simple, permettant d'éviter de grosses erreurs sur les énergies et les forces d'oscillateur des états triplets excités.

Cas du Benzène

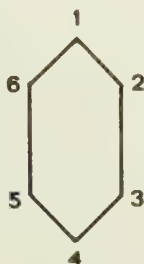
Pour le benzène, le programme utilisé [BES] ne peut calculer le T_1 SCF à cause de la dégénérescence (en D_{6h}) ou de la quasi-dégénérescence (en D_{2h}) des paires d'orbitales 2, 3 et 4, 5. Dans ce programme, la numérotation des orbitales par ordre d'énergie croissante est faite d'après les $\mathcal{E}_i$ et non pas d'après les $\mathcal{E}_i^N + \mathcal{E}_i'$.

Ceci conduit à une inversion de l'ordre des orbitales 2 et 3 notamment, dont les occupations ne sont pas identiques dans l'état triplet T_1 .

On a utilisé la fonction SCF de l'état S_0 , à partir duquel l'état T_1 est d'abord obtenu par la monoexcitation entre les orbitales 3 et 4. Cette solution est moins satisfaisante mais cet inconvénient ne paraît pas majeur en raison de l'interaction de configurations complète à laquelle on peut procéder ensuite parmi les configurations triplets du système π .

Géométrie de l'état triplet T_1

Des tests préliminaires avec I.C. limitée, ont été faits en utilisant une structure déformée par simple allongement des liaisons 2-3 et 5-6. Simultanément, les paramètres correspondant H_{pq}^N (ainsi que le β -HUCKEL utilisé pour établir le jeu d'orbitales initial) ont été modifiés dans la même proportion. D'autres déformations, notamment avec modification des angles, peuvent s'envisager ; mais puisqu'il s'agit de petites déformations, il a semblé équivalent d'utiliser la plus simple. On verra d'ailleurs d'après les résultats que les effets sont négligeables.



Deux raisons nous ont conduit à utiliser principalement la forme de symétrie D_{2h} .

- La géométrie réelle du benzène triplet peut être effectivement de symétrie D_{2h} [NIE69] [BUR70]. Cette déformation serait due à un effet de matrice [LOP70].

- L'analogie avec les polyacènes peut être plus facilement suivie.

Les modifications des niveaux pour différentes déformations ont été testées comme indiqué ci-dessous :

Déformation	Longueur liaisons 2,3 et 5,6	β -HUCKEL (unité β)	H_{pq}^N (eV)
0 %	1,40	1,00	- 2,39
1 %	1,41	0,99	- 2,37
~ 2,5 %	1,43	0,97	- 2,33
5 %	1,47	0,95	- 2,27

Le résultat très net est montré figure 26 : on peut constater que, au niveau de l'interaction des $1/S_0$, l'influence d'une déformation de 1 % est tout à fait négligeable.

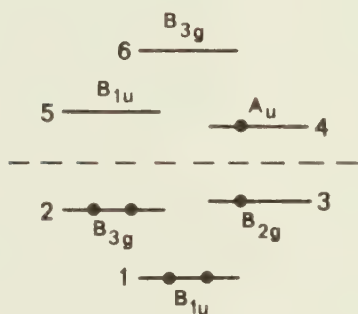
Avec des interactions plus vastes, l'effet n'est pas sensiblement différent, comme il sera montré au paragraphe suivant, sauf dans un cas dû à un artifice mathématique.

L'utilisation de la symétrie D_{2h} ne crée donc aucune difficulté physique et peut être considérée comme une simplification mathématique tant que la grandeur de la déformation de l'hexagone dans l'état triplet n'aura pas été mesurée avec certitude.

Extension de l'interaction de configurations :

Dans le cas du benzène, la méthode retenue pour les polyacènes ne peut être utilisée pour trois raisons. D'abord, le programme utilisé ne permet pas d'effectuer des calculs d'interaction de configurations à partir de la fonction d'onde SCF de T_1 ; d'autre part,

l'interaction de configurations limitée aux $1/S_0 + 1/T_1$ est manifestement très risquée en raison de la répartition inégale des configurations triplets $1/T_1$ dans les différentes symétries ; la répartition des $1/S_0$ est au contraire régulière (Cf tableau 30). Enfin et surtout, en retenant les monoexcités par rapport à la configuration correspondant à l'excitation $3 \rightarrow 4$ par rapport à S_0 , on fait jouer un rôle particulier à la paire d'orbitales 3 - 4 et on s'éloigne de la réalité physique.



Benzène D_{2h}
Orbitales du S_0 SCF

Cela se traduit nettement dans le diagramme de la figure 26. Il faudrait, pour rétablir l'équilibre dans notre modèle D_{2h} , ajouter également les configurations issues de monoexcitations par rapport aux autres transitions quasi-dégénérées $3 \rightarrow 5$, $2 \rightarrow 4$ et $2 \rightarrow 5$.

Il nous a paru préférable d'éviter le déséquilibre en ne considérant que les excitations par rapport à S_0 . Pour se rendre compte de l'influence

des polyexcitations / S_0 , on a procédé à des interactions de taille croissante, jusqu'à l'interaction complète. La figure 26 montre que l'effet des $4/S_0$ et $5/S_0$ (il n'y a pas de $6/S_0$ triplets) est pratiquement négligeable. Les valeurs numériques des calculs A ($1/S_0$), G ($1/S_0 + 2/S_0$) et H (I.C. complète) sont données au paragraphe suivant.

4) RESULTATS des CALCULS

Les résultats des calculs faits pour chaque molécule sont donnés tableaux 34 à 38. Les valeurs que l'on utilisera pour la comparaison avec les résultats expérimentaux, sont ceux du calcul C pour les polyacènes et ceux du calcul H pour le benzène, pour les raisons données au paragraphe précédent. Il a semblé utile de donner aussi les valeurs des calculs A, B et G qui permettent de mieux situer la validité des chiffres des colonnes C et H. Le nombre de fonctions propres de S^2 utilisées pour chaque calcul est souligné. L'abaissement en énergie du triplet T_1 par rapport à la valeur SCF est donné dans la ligne ΔT_1 (eV).

Les forces d'oscillateur indiquées entre parenthèses sont les valeurs calculées pour les transitions électroniques à partir de l'état triplet inférieur dans le cas où on a utilisé comme fonction de T_1 le seul déterminant décrivant la première mono-excitation/ S_0 . Ceci a été fait chaque fois que la capacité du programme était dépassée (144 déterminants au total pour les deux symétries des états impliqués dans la transition). L'énergie exacte des états est obtenue simplement en ajoutant l'énergie de minimisation de T_1 sous l'effet de l'I.C. complète des B_{2u} . Les forces d'oscillateur exactes ont dû être recalculées séparément au moyen d'un programme spécial [LEC]. Les forces d'oscillateur trouvées ainsi pour l'interaction de configurations du calcul C sont indiquées dans la dernière colonne, et sont utilisées comme valeurs calculées finales.

Le tableau 39 indique à titre d'exemple le détail des principaux coefficients affectés à chaque paire de configurations dans les calculs A, B, C et F des niveaux de symétrie spatiale B_{1g} du naphthalène.

Tableau 34. Energie calculée des états triplets du NAPHTALENE.
(Energie en eV, signe de l'état, force d'oscillateur)

	Calcul A 25 1/So	Calcul B 65 1/T ₁	Calcul C 81 (1/So+1/T ₁)	f Calcul C
B _{2u}	0 + <u>7</u> 2,44 + 4,82 + 5,49 + 7,74 - 8,67 + 11,57 +	0 + <u>15</u> 6,01 + 6,11 + 6,51 - 7,25 - 7,54 + 7,81 - 9,33 - 9,39 + 9,79 -	0 + <u>21</u> 2,53 + 4,20 + 4,98 + 6,50 + 6,78 - 6,92 + 7,01 - 7,92 + 7,95 -	
ΔT ₁ (eV)	- 0,42	- 0,26	- 0,58	
Ag	2,75 + <u>6</u> 3,75 - 0,10 4,22 + 5,44 - 7,78 + 9,09 +	2,43 + <u>20</u> 4,28 -0,35 6,18 + 6,39 -0,09 7,13 -0,23 7,71 - 8,09 + 8,58 + 8,93 -	2,29 + <u>24</u> 3,64 + 3,65 - 0,067 5,04 - 0,19 6,43 + 6,79 - 7,20 + 7,48 - 7,60 -	0,067 0,19 0,098
B _{1g}	1,44 + <u>6</u> 3,51 + 3,86 - 0,49 6,68 - 9,10 + 10,96 -	1,27 + <u>12</u> 3,19 -0,33 5,04 + 6,25 -1,33 7,59 + 8,39 - 8,92 + 9,05 - 10,35 -	1,45 + <u>16</u> 3,45 + 3,46 - 0,15 5,58 + 6,07 - 7,30 - 7,50 + 8,70 - 8,94 +	0,15 0,70 0,50
B _{3u}	1,78 + <u>6</u> 1,91 - 4,23 + 6,12 - 7,39 - 7,88 +	1,11 + <u>18</u> 1,79 - 4,03 + 5,35 + 5,72 - 5,78 -	1,28 + <u>20</u> 1,96 - 4,12 + 5,05 + 5,65 - 6,09 - 6,42 + 7,15 - 8,24 -	

Tableau 35 . Energie calculée des états triplets de l'ANTHRACENE.
(Energie en eV, signe de l'état, force d'oscillateur)

	Calcul A <u>49</u> 1/So	Calcul B <u>133</u> 1/T ₁	Calcul C <u>172</u> (1/So+1/T ₁)	f Calcul C
B _{2u}	0 + <u>13</u> 2,38 + 3,68 + 4,62 - 5,27 + 5,83 +	0 + <u>31</u> 2,68 + 3,77 - 6,05 - 7,05 +	0 + <u>41</u> 2,26 + 3,67 + 3,95 - 4,44 + 5,13 + 5,79 + 6,24 - 6,33 + 7,20 +	
ΔT ₁ (eV)	- 0,20	- 0,16	- 0,35	
Ag	3,21 + <u>12</u> 3,89 - 0,12 4,83 + 5,28 + 5,77 - 0,24	2,81 + <u>35</u> 4,08 + 4,34 - (0,19) 5,63 + 5,67 - (0,20) 6,36 + 6,37 - (0,021) 6,59 + 7,33 - (1,17)	2,65 + <u>45</u> 3,80 - (0,10) 4,04 + 4,33 + 5,13 - (0,042) 5,37 + 5,80 - (0,20) 6,27 + 6,61 - (0,0037)	0,12 0,03 0,13
B _{1g}	1,76 + <u>12</u> 3,82 - 0,82 4,19 + 5,49 + 6,84 + 7,59 -	2,00 + <u>30</u> 2,97 - 0,48 4,54 + 5,48 - 1,83 6,85 + 7,36 -	1,49 + <u>41</u> 3,14 - (0,41) 3,96 + 4,61 + 5,15 + 5,54 - (1,89) 6,12 + 6,56 + 7,32 - (0,0013)	0,38 1,67
B _{3u}	2,54 + <u>12</u> 2,55 - 4,17 + 5,27 - 5,31 - 5,57 +	1,79 + <u>36</u> 2,48 - 3,69 + 4,93 + 5,18 + 5,90 -	1,85 + <u>45</u> 2,45 - 3,74 + 4,09 + 4,88 - 5,19 + 5,51 - 6,03 - 6,25 +	

Tableau 36. Energie calculée des états triplets du TETRACENE.
(Energie en eV, signe de l'état, force d'oscillateur)

	Calcul A 81 1/So	Calcul B 235 1/T ₁	Calcul C 289(1/So+1/T ₁)	f Calcul C
B _{2u}	0 + <u>21</u> 2,45 + 4,15 + 4,57 - 4,97 - 5,63 -	0 + <u>55</u> 3,24 + 3,92 - 4,77 + 5,44 + 5,57 - 6,40 +	0 + <u>73</u> 2,42 + 3,97 + 4,01 - 4,40 + 4,89 + 5,11 + 5,71 - 5,86 + 6,00 +	
ΔT ₁ (eV)	- 0,29	- 0,30	- 0,52	
A _g	3,34 + <u>20</u> 3,81 - 0,10 4,81 + 4,98 + 5,77 -	3,13 + <u>60</u> 3,89 + 4,33 - (0,075) 5,36 - (0,26) 5,76 - (0,24) 5,78 + 6,23 + 6,50 - 6,77 -	2,44 + <u>76</u> 3,82 - (0,071) 3,98 + 4,38 + 4,82 + 5,03 - (0,004) 5,48 - (0,08) 5,89 + 6,01 -	0,089 0,009 0,039
B _{1g}	1,43 + <u>20</u> 2,83 + 3,48 - 1,07 4,47 + 4,97 - 0,028	1,44 + <u>52</u> 2,86 - 0,83 3,53 + 4,45 + 4,54 - 0,070 5,23 - 2,64 5,60 +	1,39 + <u>68</u> 2,83 + 2,93 - (0,79) 4,26 + 4,60 + 4,68 - (0,046) 5,20 + 5,35 - (2,57) 5,85 +	0,60 0,001 2,15
B _{3u}	2,76 + <u>20</u> 2,83 - 4,02 - 4,98 + 5,49 -	2,26 + <u>58</u> 2,82 - 3,24 + 4,08 + 4,48 - 5,15 + 5,41 - 5,93 - 6,35 -	2,31 + <u>72</u> 2,79 + 3,40 + 4,06 + 4,41 + 4,45 - 5,14 - 5,34 + 5,62 -	

Tableau 37 . Energie calculée des états triplets du BIPHENYLE.

(Modèle plan, L centrale = 1,400 Å, $\theta = -1,91$ eV)

(Energie en eV, signe de l'état, force d'oscillateur)

Nombre de fonctions propres de S^2 :	Calcul A 36 $1/S_0$	Calcul C 71($1/S_0 + 1/T_1$)
B_{3u}	0 + 1,34 + 3,02 + 4,75 + 5,34 - 8,59 -	0 + 1,33 + 2,71 + 4,04 + 4,93 - 5,90 -
ΔT_1 (eV)	- 0,674	- 0,772
A_g	0,82 + 1,44 + 3,56 - 0,68 3,63 + 5,19 - 0,003 5,75 - 7,23 +	0,70 + 1,41 + 3,44 - 0,59 3,29 + 4,29 - 0,0007 5,40 - 5,46
B_{1g}	1,34 + 1,77 - 0,008 3,04 + 4,74 - 0,006 5,24 + 8,59 -	1,13 + 1,72 - 0,002 2,91 + 4,21 - 0,017 4,61 + 5,64 -
B_{2u}	1,34 + 1,68 - 3,05 + 4,72 - 5,30 + 6,26 -	1,13 + 1,64 - 2,93 + 4,15 - 4,64 + 5,97 -

Tableau 38. Energie calculée des états triplets du BENZENE
(Energie en eV, signe de l'état, force d'oscillateur)

D_{6h}	D_{2h}	Calcul A $\frac{9}{2} 1/S_o$		Calcul G $54 (1/S_o + 2/S_o)$		Calcul H $\frac{189}{2}$ Interaction Complète	
		eV	f	eV	f	eV	f
B_{1u} E_{1u} B_{1u}	B_{2u}	0 + 0,89 + 7,69 +		0 + 0,48 + 5,48 + 7,42 + 7,65 +		0 + 0,70 + 5,28 + 6,97 + 7,34 +	
$\Delta T_1(eV)$		- 0,62		- 0,79		- 1,16	
E_{2g}	A_g	2,83 + 5,35 - 0,16		2,44 + 4,60 - 0,016 6,39 + 7,00 - 7,29 -		2,42 + 4,83 - 0,032 6,29 + 6,94 - 0,53 7,17 -	
	B_{1g}	2,81 + 5,30 - 0,20		2,41 + 4,58 - 0,039 5,52 + 6,40 + 6,98 - 7,12 -		2,40 + 4,80 - 0,05 5,47 + 6,28 + 6,92 - 0,55 7,32 -	
E_{1u} B_{2u} E_{1u}	B_{3u}	0,88 + 1,33 -		0,48 + 1,47 - 7,40 + 7,64 +		0,69 + 1,72 - 6,95 + 7,35 + 7,95 -	

IV. ATTRIBUTION ET DISCUSSION

A. POLYACENES

1) Niveaux triplets inférieurs.

L'unanimité est faite sur la symétrie de l'état triplet T_1 . Tous les calculs le prévoient de symétrie B_{2u} . La confirmation expérimentale a été fournie par des études RPE pour le naphthalène [HUT58] [HUT61] et pour l'anthracène [GRI70]. La première indication expérimentale de l'existence d'un deuxième état triplet de faible énergie dans le naphthalène a été apportée par la très faible absorption $T \leftarrow S_0$ ($f \sim 10^{-10}$) observée par HANSON et ROBINSON [HAN65]. Ils l'attribuent à ${}^3B_{3u} \leftarrow {}^1A_g$. Les calculs de PARISER [PAR56] ainsi que le calcul A prévoient bien la présence de plusieurs niveaux triplets assez rapprochés de T_1 , l'état ${}^3B_{1g}$ étant le plus bas, suivi de l'état ${}^3B_{3u}$. Ainsi HANSON et ROBINSON supposent avoir observé le troisième triplet, par une transition interdite seulement par multiplicité. L'inclusion des diexcitations par rapport à S_0 dans l'interaction de configurations des calculs C à F, inverse, pour le naphthalène, l'ordre des deuxième et troisième triplets. C'est donc en fait le deuxième triplet qui a été observé.

Le troisième état, de symétrie ${}^3B_{1g}$, devrait pouvoir être localisé par absorption TT à partir de l'état ${}^3B_{2u}$. L'intensité de cette transition est nulle, dans le calcul PPP, à cause de l'approximation faite du recouvrement différentiel nul et de l'hypothèse $H_{pq}^N = 0$ pour p et q non voisins. Remarquons que, du point de vue mathématique, cette transition resterait nulle même si on tenait compte de tous les H_{pq}^N pour lesquels les atomes p et q n'appartiennent pas à la même classe d'alternance.

Les bandes correspondant aux interdictions $+ \nearrow +$ et $- \nearrow -$ sont observables comme il est montré par les premières transitions SS du benzène et du naphthalène, qui sont des transitions $- \nearrow -$, dont les ϵ_S sont de l'ordre de 100. Dans l'anthracène et le tétracène, elles se trouvent masquées par des transitions permises environ 100 fois plus intenses.

Avec les triplets au contraire, le calcul prévoit, pour toutes les molécules, 2 à 3 triplets correspondant à des transitions TT de type $+ \nearrow +$ qui devraient être observables car de longueur d'onde plus grande que celle de la première transition permise TT ou SS. (Tableau 40).

Considérons d'abord les transitions ${}^3B_{1g}^+ \leftarrow {}^3B_{2u}^+$. Pour l'anthracène et le tétracène le ${}^3B_{1g}^+$ est, dans tous nos calculs, le deuxième niveau triplet, le ${}^3B_{3u}^+$ étant en troisième position mais d'énergie nettement plus élevée. KELLOGG [KEL66] qui recherchait à mettre en évidence un triplet situé au voisinage de S_1 , a observé dans le spectre TT de l'anthracène de faibles bandes à 1,4 eV. Il a fait remarquer qu'elles pourraient correspondre à la transition ${}^3B_{1g}^+ \leftarrow {}^3B_{2u}^+$ prévue par PARISER à 1,18 eV. C'est bien cette attribution que nous pouvons confirmer. Le calcul C place ce deuxième triplet de l'anthracène à 1,49 eV, et nous en observons la bande 0-0 à 1,4 eV [AST67] avec une remarquable structure vibrationnelle de plus de dix bandes vibroniques (16 dans le 2-Méthyl-Anthracène). Ces transitions sont également prévues dans le tétracène. Nous avons effectivement pu enregistrer ces bandes [AST69] dont l' ϵ max atteint 1000. La force d'oscillateur est de 0,002 pour l'ensemble de la structure vibronique, comme pour l'anthracène.

Tableau 40. Energie des triplets inférieurs

	Naphtalène	Anthracène	Tétracène
	Calc. Exp.	Calc. Exp.	Calc. Exp.
S_1-T_1	$[1,28]^{(1)}$ 1,32	1,42	1,34
T_j-T_1	B_{3u}^+ 1,28 $[1,19]^{(1)}$ B_{1g}^+ 1,45 B_{3u}^- 1,96 A_g^+ 2,29 2,16 B_{2u}^+ 2,53 B_{1g}^+ 3,45 B_{1g}^- 3,46 3,00	B_{1g}^+ 1,49 1,40 B_{3u}^+ 1,85 B_{2u}^+ 2,26 B_{3u}^- 2,45 A_g^+ 2,65 2,30 B_{1g}^- 3,14 2,92 B_{1g}^+ 3,96	B_{1g}^+ 1,39 1,29 B_{3u}^+ 2,31 B_{2u}^+ 2,42 A_g^+ 2,44 2,48 B_{3u}^- 2,79 B_{1g}^+ 2,83 B_{1g}^- 2,93 2,68
S_1-S_0	B_{3u}^- 3,95	B_{2u}^+ 3,27	B_{2u}^+ 2,61

(1) dans le cristal à 4,2°K d'après réf. [HAN 65]

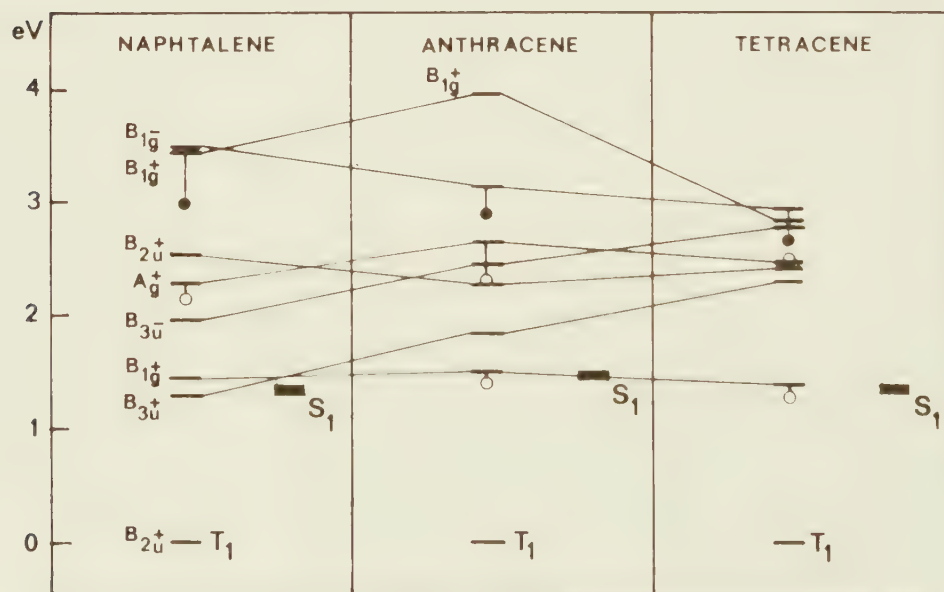


Figure 27. Energie des triplets inférieurs. (Etat de réf. : T_1)

— Niveaux calculés (calcul C)

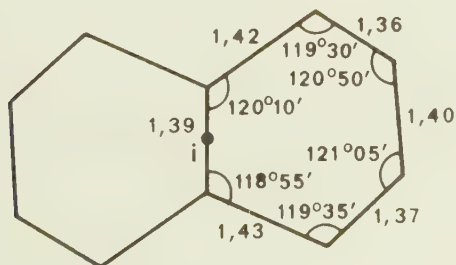
• Transitions permises observées

○ Transitions faibles observées.

Ainsi nous connaissons l'énergie et la nature des deuxièmes triplets des trois acènes. Ces niveaux jouent un rôle sans doute important dans le croisement non radiatif $S_1 \rightsquigarrow T_1$. La correspondance régulière avec les résultats du calcul C est encourageante et permet de prévoir la position du ${}^3B_{1g}^+$ du naphthalène à 1,30-1,35 eV (9200-9500 Å). Cette région est difficile à explorer (Cf chapitre II) et, malgré plusieurs recherches [HOY67] [HEN67] [chap.II], ce niveau est encore inobservé. Nous avons seulement pu montrer qu'aucune transition $\pi\pi$ du naphthalène n'avait un ϵ supérieur à 50 entre 6000 et 9000 Å, ce qui doit être comparé aux valeurs mesurées de 300 et 1000 pour l'anthracène et le tétracène. Compte tenu de la structure vibrationnelle qui devrait être apparente en deçà de 9000 Å, il semble donc que la transition ${}^3B_{1g}^+ \leftarrow {}^3B_{2u}^+$ du naphthalène est nettement moins intense que pour les acènes supérieurs.

Les autres niveaux u

Tous les triplets supérieurs ungerade correspondent à des transitions interdites à partir de T_1 (B_{2u}). L'équivalent de ces transitions pour les singulets correspondrait à des transitions $g \nrightarrow g$ qui ne peuvent que rarement être observées parce que masquées par des transitions $g \rightarrow u$ beaucoup plus intenses. On peut s'attendre à ce que ces transitions soient vraiment très faibles puisque la géométrie du naphthalène, par exemple, qui est connue dans l'état S_0 par cristallographie, n'est pas strictement D_{2h} mais conserve le centre de symétrie :



Géométrie de l'état S_0
du naphthalène cristallisé. [SUF58]

La géométrie dans l'état T_1 est totalement inconnue. Il est cependant probable qu'elle diffère peu de celle de l'état S_0 . Nous choisissons pour les calculs la symétrie D_{2h} avec toutes les liaisons égales à 1,40 Å. Nous avons d'abord envisagé d'attribuer certaines des bandes faibles du spectre TT à des transitions $u \rightarrow u$. Cependant, il n'est pas possible actuellement de confirmer ou d'infirmer ces attributions. Nous pouvons seulement prouver que ces transitions sont beaucoup moins probables dans les hydrocarbures aromatiques que celles qui sont interdites seulement par la règle des signes.

La transition ${}^3B_{1g}^- \leftarrow {}^3B_{2u}^+$ de plus faible énergie

Le naphthalène, l'anthracène et le tétracène présentent des bandes TT visibles les plus intenses en 4140, 4253 et 4633 Å, respectivement.

Avant de tenter une attribution, il est nécessaire d'éclaircir un point controversé, à savoir la valeur absolue des coefficients d'extinction du maximum de ces bandes intenses "bien connues". Pour le naphthalène et l'anthracène, les valeurs publiées ont varié de deux ordres de grandeur. Cette incertitude quant à la valeur réelle a suscité plusieurs travaux récents dont les résultats sont rapportés tableau 41. Les conditions expérimentales (température et solvant) étant différentes, on peut s'attendre à des variations sensibles des coefficients maximum. Il vaudrait mieux comparer la force d'oscillateur de l'ensemble de la transition vibronique. Malheureusement, les limites de l'intégration à faire dépendent elles-mêmes des attributions des différentes bandes. La résolution utilisée est une autre cause d'erreur pour les bandes parfois très fines des spectres TT. Toutefois ces raisons ne semblent pas suffisantes pour expliquer les fluctuations des résultats des mesures faites par différentes méthodes.

Tableau 41. Coefficients d'absorption molaire (litre mole⁻¹ cm⁻¹)
des transitions triplet-triplet.

Naphtalène $\lambda \sim 4130 \text{ Å}$ $\epsilon \text{ max.}$	Anthracène $\lambda \sim 4250 \text{ Å}$ $\epsilon \text{ max.}$	Temp°K	Solvant	Auteurs	
480	2 800	77	EPA	Mc CLURE	1951
>10000	> 45 000	77	EPA	CRAIG & ROSS	1954
-	118 000	295	hexane	PORTER & WINDSOR	1954
>10000	71 500	295	paraffine	PORTER & WINDSOR	1958
14000	-	77	butane isopentane	KELLER & HADLEY	1965
	66 000	295	glycérine	WILD & GUNTHER	1965
710	-	77	n-butanol	RAMSAY & MUNRO	1966
-	115 000	77	EPA	WINDSOR NOVAK	1967
45000	90 000	113	éthanol méthanol	ASTIER & MEYER	1967
3500	-	77	benzophénone	GAEVSKII et coll.	1968
23000	58 000	77	EPA	LAVALETTE	1968
31900(d _g)	-	77	3-méthyl / pentane	BRINEN	1968
22600	-	295	cyclohexane	LAND	1968
40000 40000(d _g)	-	77	n-butanol isopentane	HADLEY & KELLER	1969
33000	90 000	113	éthanol méthanol	présent travail	

Il a déjà été signalé que les méthodes indirectes sont moins précises [AST67]. La valeur obtenue ici récemment pour le naphthalène a été mesurée avec une forte concentration en triplet (65%) et ne fait intervenir aucune estimation. Nous pensons donc que la valeur réelle est très probablement, à basse température, de $(33000 \pm 6000) \text{ lM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est d'ailleurs compatible avec les trois valeurs précédentes du tableau 41. Pour l'anthracène, notre valeur ne peut guère être erronée puisque 100% des molécules sont portées dans le triplet (la précision de notre méthode n'est cependant pas meilleure que 10%). Enfin pour le tétracène, la seule valeur était celle de PORTER et WINDSOR : $\epsilon_T = 52600$ à 295°K qui paraît légèrement plus faible que notre valeur de 90000 à 113°K .

Nous avons montré que dans les trois premiers polyacènes, ainsi que pour les dérivés méthylés étudiés, la première bande intense est suivie d'une progression vibrationnelle, respectivement de 1420 , 1370 et 1350 cm^{-1} , et dont trois à cinq termes sont apparents. Les mesures de polarisation sur le naphthalène faites par EL-SAYED et coll. [ELS63] et CRAIG et FISHER [CRA64] et nos mesures sur l'anthracène (chap.II) ont montré que rien ne s'oppose à ce que les différents termes fassent partie de la même transition, dont le moment serait parallèle au grand axe de la molécule, la fréquence de vibration $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ étant une vibration totalement symétrique dans l'état triplet supérieur. Les trois bandes principales sont donc les bandes 0-0 d'une transition électronique permise. La comparaison avec les valeurs calculées ne laisse aucun doute sur leur nature (tableau 40). Il ne peut s'agir que de la transition ${}^3B_{1g}^- \leftarrow {}^3B_{2u}^+$. Ceci écarte définitivement les hypothèses de PARISER [PAR56] et SKANCKE [SKA64], voyant dans les trois bandes du naphthalène les trois transitions électroniques vers les niveaux ${}^3A_g^-$, ${}^3B_{1g}^-$ et ${}^3B_{1g}^+$. Récemment les mesures de LAVALETTE [LAV69] de la polarisation des deux premières bandes intenses du naphthalène et de l'anthracène confirment cette attribution.

Ainsi, toutes les bandes intenses visibles sont attribuées aux transitions intenses prévues par le calcul C, sauf la bande $4815 \text{ \AA}$ du tétracène qui est intense ($\epsilon = 60\,000$) et pourrait correspondre à une transition permise avec une force d'oscillateur de l'ordre de 0,2. Elle présente toutes les garanties expérimentales puisqu'elle a été observée indépendamment dans des conditions différentes [POR58] et surtout elle a sa correspondante dans le spectre de l'ion dinégatif tétracène [BUS64]. Une transition d'une telle intensité n'est prévue par aucun des calculs A, B ou C et pose un problème. Elle ne peut faire partie de la transition ${}^3B_{1g}$, car l'écart vibrationnel avec la bande suivante n'est que de 800cm^{-1} . De plus, la répartition d'intensité serait inusuelle, et, après PORTER et WINDSOR [POR58], nous préférons y voir une transition électronique distincte.

D'autre part, nous avons tenu compte dans le calcul C de toutes les $1/T_1$, aucune autre transition permise ne peut être envisagée dans le cadre de la méthode PPP et une diminution de plus de 1 eV de l'énergie de la transition vers les niveaux A_g^- ou B_{1g}^- supérieurs à la suite d'un I.C. plus large paraît improbable. Nous devons donc admettre que la bande $4815 \text{ \AA}$ est la transition vers l'état A_g^+ intensifiée par un couplage de l'état A_g^+ avec l'état B_{1g}^- voisin. Ce point sera discuté plus loin.

Les autres niveaux ${}^3B_{1g}$

Les nouvelles bandes TT très intenses, mais peu structurées, observées dans l'ultra-violet pour le naphthalène et l'anthracène correspondent bien en énergie (à moins de 1 eV) et intensité (à un facteur 2 près) aux transitions ${}^3B_{1g}$ calculées. Cet accord peut être considéré comme satisfaisant, compte tenu des remarques faites au chapitre III, sur les fluctuations possibles des résultats des calculs en fonction de l'étendue de l'interaction de configurations. Il paraît normal que dans notre interprétation donnée figure 28, l'énergie de corrélation augmente en valeur absolue avec l'altitude de l'état, et ce, malgré l'I.C. faite précisément dans le but de réduire cet effet.

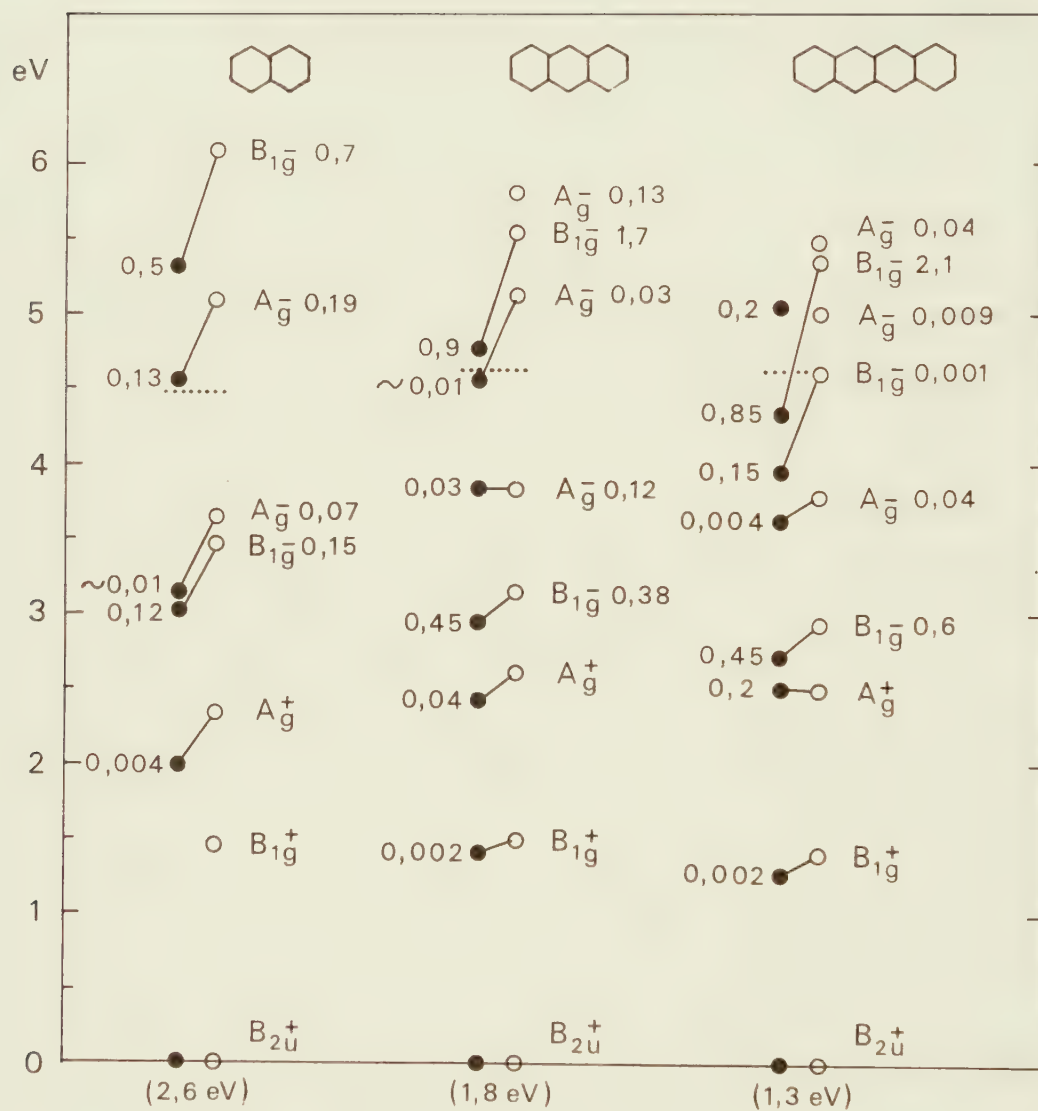


Figure 28 - Etats triplets A_g et B_{1g} :

○ observables (d'après calcul C)

● niveaux effectivement observés.

Les pointillés représentent une estimation de l'énergie d'ionisation en solution. (C^r. p.164)

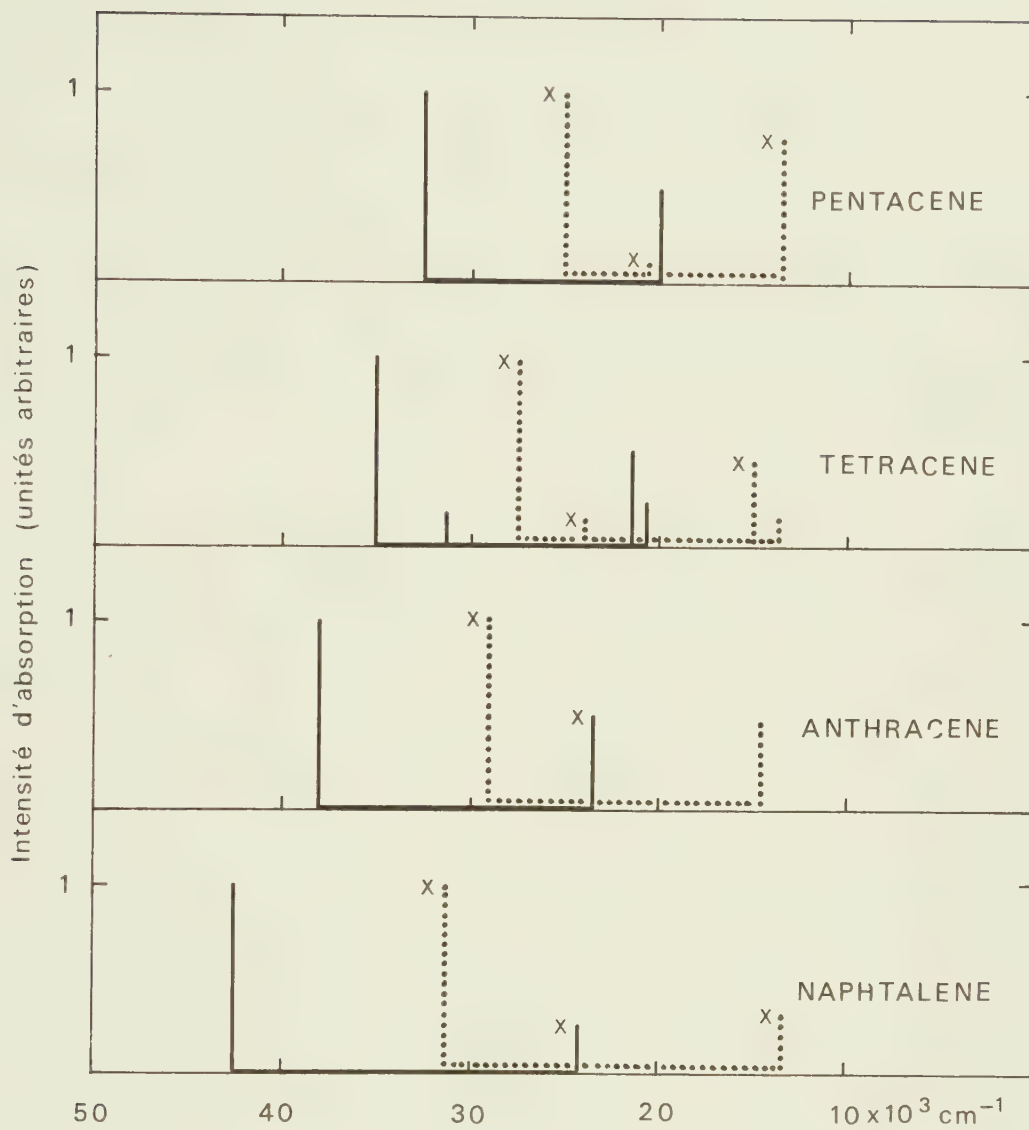


Figure 29 - Energie et intensité relative des transitions intenses, d'absorption observées avec le triplet T_1 (trait plein) et avec l'ion dinégatif (pointillé). Les polarisations mesurées sont indiquées (X = grand axe). Dans chaque spectre la force d'oscillateur la plus grande est normalisée à 1. (D'après [BUS 64] [POR 58] et chapitre II)

De fait, pour chaque composé, l'écart relatif par rapport à T_1 est presque constant en moyenne dans tout le spectre. Pour le tétracène deux états de cette symétrie B_{1g} sont prévus et l'on observe bien deux transitions intenses. La plus faible des deux (0-0 à 3180 Å) est une transition qui n'a pas son équivalent dans le naphthalène et l'anthracène. Il faut noter que ces niveaux d'énergie élevés se développent de manière importante sur des configurations di-excitées par rapport à T_1 (Cf tableau 39) bien que la transition à partir de T_1 soit très intense. Ceci illustre l'importance de l'inclusion des diexcitations dans les calculs.

La comparaison avec les spectres des ions dinégatifs, faite par HOYTINK [HOY65] pour le tétracène et le pentacène, est maintenant possible avec le naphthalène et l'anthracène. Pour ces molécules, seuls sont connus les spectres des ions associés $N=2L\dot{1}$ et $A=2K^+$ [BUS64] et les bandes ne montrent pas la structure vibrationnelle de nos spectres TT. Leur polarisation mesurée est selon le grand axe. Les positions des bandes des ions libres solvatés ont pu être obtenues par extrapolation (foot-note 5, réf, [BUS64]). L'intervalle entre les bandes intenses est respectivement de 17 800 et 14 700 cm^{-1} . Sur nos spectres TT on peut mesurer les intervalles correspondants entre maxima des transitions de 18 200 cm^{-1} et 14 600 cm^{-1} . La remarque d'HOYTINK est donc entièrement vérifiée. Réciproquement, la polarisation des bandes TT de court U.V. peut être prévue par cette comparaison et confirme à nouveau l'attribution faite ci-dessus. La figure 29 montre la parfaite correspondance avec les décalages observés entre les spectres des ions dinégatifs et des triplets. La bande UV intense du tétracène est étroite tandis que celles de l'anthracène et du naphthalène sont très larges. Sur les figures 28 et 31 sont portées les limites d'ionisation estimées en solution. Les états donnant des bandes larges sont situés au delà de la limite d'ionisation. Ils correspondent à des états auto-ionisés ou "superexcités" définis par PLATZMAN [PLA62]. Ceci est la première observation de tels états triplets pour des molécules.

Les états 3A_g

Ayant ainsi attribué les bandes visibles les plus intenses aux états B_{1g} , et discuté l'attribution de la bande 4815 Å du tétracène, il ne reste plus dans les spectres observés que quelques bandes d'intensité moyenne dont les ϵ s'étagent de 10^3 à $10^4 \text{ lM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Ce sont, pour le naphthalène la bande 4000 Å, pour l'anthracène les bandes 5160 et 3287, pour le tétracène la bande 3391 Å. Les forces d'oscillateur calculées pour l'unique état A_g prévu à moins de 4 eV sont données ci-dessous :

	<u>Naphtalène</u>	<u>Anthracène</u>	<u>Tétracène</u>
PARISER	0,08	0,17	0,13
ORLOFF	0,58	0,50	0,43
Calcul C	0,07	0,12	0,09

Nous avons constaté que la première A_g du naphthalène se développe dans le calcul C, principalement sur une $2/T_1$ (type D), ce qui peut expliquer la faiblesse relative des transitions dans ce calcul par rapport aux calculs précédents. LAVALETTE [LAV69] a fait remarquer que le niveau A_g calculé par ORLOFF [ORL67] est en fait le deuxième état A_g , se développant principalement sur une $1/T_1$. La forte intensité prévue par ORLOFF s'expliquerait ainsi. Pour l'anthracène et le tétracène, PARISER ne donne pas le détail des résultats. Dans le calcul C, le premier A_g du tétracène se développe au moins à 47 % sur des $1/T_1$ (essentiellement de type I) et au moins à 43 % sur des $2/T_1$ (type D), alors que pour le naphthalène on a 35 % sur une $1/T_1$ et 58 % sur des $2/T_1$. Les forces d'oscillateur de cette transition sont voisines pour les trois molécules et tendent à diminuer quand l'interaction de configurations augmente. Cet exemple montre que lorsqu'on élargit l'I.C. les états A_g sont particulièrement perturbés. Les paires de niveaux + et - sont nettement moins apparents, même pour les niveaux inférieurs, que pour les fonctions de symétrie B_{1g} . Aucune mesure de polarisation n'a pu être faite pour ces transitions $A_g \leftarrow B_{2u}$ qui devraient être polarisées suivant le petit axe.

Il est donc difficile de conclure de manière certaine. On peut cependant remarquer la bonne correspondance générale de l'énergie des bandes moyennes U.V. indiquées au début de ce paragraphe et des valeurs calculées des A_g^- . Il semble ainsi raisonnable d'attribuer les faibles bandes à 4000 Å pour le naphthalène, 3287 Å pour l'anthracène, et 3391 Å pour le tétracène, à ces niveaux A_g^- .

Pour tenter de confirmer cette attribution on a examiné plusieurs dérivés méthylés du naphthalène, dans l'espoir de voir la substitution en position 1 intensifier la transition dont le moment est parallèle au petit axe et provoquer un déplacement bathochrome plus important. Malheureusement, la présence d'un ou de deux groupes méthyl modifie assez nettement la largeur des bandes intenses (fig.13) et rend difficile la mesure du maximum des bandes faibles. Il semble que le déplacement bathochrome et l'intensité soient à peine supérieurs pour les bandes faibles du 1-Me-Naphtalène que pour les bandes intenses dues à la transition vers le niveau ${}^3B_{1g}^-$.

De même, la comparaison avec les dérivés méthylés de l'anthracène, qui ne peut être faite qu'avec le 2-Me-Anthracène, n'apporte rien de plus. Il semblerait au contraire que l'effet de la méthylation sur les transitions TT soit encore moins net que ce qui est observé avec les transitions SS [JAF62 p.307].

Reste donc, parmi les bandes moyennes, la bande 5160 Å de l'anthracène. Nous l'attribuerons à la transition vers l'état ${}^3A_g^+$, comme nous allons le voir.

Les états ${}^3A_g^+$

On a vu que les transitions interdites par signe pouvaient donner lieu à des bandes d'absorption détectables et des forces d'oscillateur de quelques 10^{-3} . La présence des bandes faibles du naphthalène vers 5700 Å peut donc s'expliquer facilement par la transition vers l'état A_g^+ calculé à 2.29 eV. Mais on doit remarquer alors que la transition vers le niveau B_{1g}^+ du naphthalène est beaucoup plus faible puisque non observée.

Dès lors, en appliquant au cas de l'anthracène le même rapport de probabilité, on devrait avoir une transition vers le A_g^+ assez intense. C'est bien ce que l'on observe dans la région prévue par le calcul (2.65 eV). De même, pour le tétracène, la bande d'intensité moyenne (par rapport aux intensités des transitions permises dans cette molécule) à 4815 Å, impossible à interpréter au moyen d'une transition permise ainsi qu'on l'a vu ci-dessus, correspond également à l'énergie calculée (2,44 eV) pour un niveau A_g^+ . Ces considérations laisseraient supposer que le caractère d'interdiction + $\leftarrow$ + tend à diminuer lorsque la taille de la molécule augmente, mais ce n'est pas le cas avec les transitions ${}^3B_{1g}^+$ et une autre raison peut être avancée.

L'intensification de la transition vers l'état A_g^+ pourrait s'expliquer par un couplage vibronique avec l'état ${}^3B_{1g}^-$ qui donne lieu à une transition très intense. Ce couplage pourrait avoir lieu par l'intermédiaire d'une vibration b_{1g} . Une telle vibration intervient dans le spectre SS [ZIM60].

En effet la distance entre ces niveaux varie comme suit :

	$\Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	f
	${}^3B_{1g}^- - {}^3A_g^+$	${}^3A_g^+ \leftarrow {}^3B_{2u}^+$
Naphtalène	8500	0,008
Anthracène	4200	0,04
Tétracène	800	0,2

L'interprétation vibrationnelle du chapitre II, basée seulement sur l'aspect du spectre (mieux vu en échelle linéaire sur la figure 14 pour le naphtalène) fait intervenir un niveau (? T_3) qui, après comparaison avec les valeurs calculées, devrait plutôt être interprété comme la bande 0-0 de l'état T_4 .

Tableau 42. Comparaison entre les attributions empiriques Chapitre II et les états calculés Chapitre III.

	NAPHTALENE		ANTHRACENE		TETRACENE	
	TT	$\Delta\nu$	TT	$\Delta\nu$	TT	$\Delta\nu$
	obs. eV	cm ⁻¹	obs. eV	cm ⁻¹	obs. eV	cm ⁻¹
$^3B_{2u}^+$	T ₁ 0		T ₁ 0		T ₁ 0	
$^3B_{1g}^+$	non obs.		T ₂ 1,40		T ₂ 1,29	
$^3A_g^+$	? T ₂ 1,97 T ₃ 2,16	1500	? T ₃ 2,30 T ₄ 2,40	880	? T ₃ 2,50 T ₄ 2,58	610
$^3B_{1g}^+$	non obs.		non obs.		non obs.	
$^3B_{1g}^-$	T ₄ 3,00		T ₅ 2,92		T ₅ 2,68	

Ainsi, dans chaque cas, les bandes visibles précédant la transition intense $^3B_{1g}^-$ peuvent toutes être attribuées à l'état $^3A_g^+$. La correspondance entre la numérotation empirique des T_i faites au chapitre II et les attributions finales sont résumées ci-dessus pour les premiers états A_g et B_{1g}.

B. BIPHENYLE

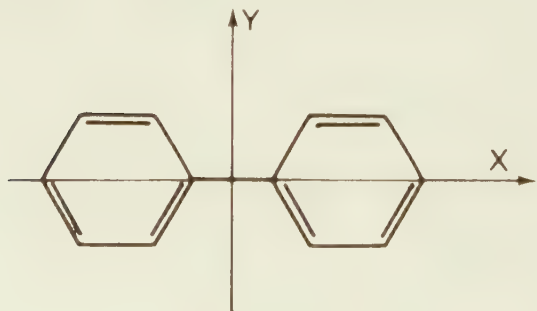
La formation de biphényle triplet se manifeste à basse température par une phosphorescence turquoise intense [LEW44] [DIK51] [KAN61]. Cependant CRAIG et ROSS [CRA54] ne purent observer d'absorption TT.

PORTER et WINDSOR [POR58] trouvèrent deux bandes transitoires à 3685 et 3520 Å qu'ils attribuèrent, sans avoir pu mesurer l' ϵ_T , à une forte transition TT. RAMSAY et MUNRO [RAM67] observèrent une absorption dans la même région mais avec ϵ_T faible de 275 $\text{LM}^{-1}\text{cm}^{-1}$. HENRY et KASHA [HEN67] recherchèrent en vain de nouvelles bandes entre 25000 et 10000 cm^{-1} . LAND [LAN68] obtint à température ambiante une bande unique à 3613 Å avec un $\epsilon_T = 35000 \text{ LM}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Récemment, BRINEN et ORLOFF [BRI69] en utilisant une méthode combinant optique et RPE, ont mesuré à 77°K une valeur de 28200 $\text{LM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ seulement à 3750 Å, et HEINZELMANN et LABHART [HEI69] ont trouvé à température ambiante, sous très faible excitation, une bande unique à 3630 Å avec $\epsilon_T = 38000$. Ces résultats sont peu concordants. Il était donc intéressant d'obtenir un résultat fiable grâce à une mesure sous forte excitation. La valeur ainsi trouvée est de $\epsilon_T = 50000 \text{ LM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 113°K avec une force d'oscillateur de 0,5.

Le fait que les spectres d'absorption TT et de phosphorescence soient plus structurés que le spectre d'absorption SS appelle quelques remarques. Il a été proposé que la rotation des groupes phényl autour de la liaison centrale était responsable de l'absence de structure vibrationnelle dans le spectre d'absorption SS [MER48]. Dans l'état S_0 , l'angle θ le plus probable entre les groupes phényl est connu pour être de 0° dans le cristal [DHA49], 20° en solution [SUZ59] et 40° à l'état gazeux [ALM58]. Dans les états excités S_1 ou T_1 , la théorie moléculaire élémentaire prédit un accroissement de l'indice de la liaison centrale [JAF62], ce qui signifie un raccourcissement de cette liaison. En raison de l'augmentation de la répulsion des hydrogènes qui en résulte, ceci devrait tendre à augmenter l'angle θ dans l'état triplet. Ceci est en contradiction avec le présent résultat d'un spectre TT structuré. En effet, c'est un fait expérimental connu que les molécules planes sont caractérisées par des spectres électroniques structurés. Plus exactement, la structure d'un spectre devrait être liée à l'identité de conformation de la molécule dans les états initial et final. Que la planarité des états initial et/ou final soit en fait liée à la présence de structure, est confirmé par la conclusion d'une étude expérimentale récente de BERLMAN [BER70].

Des observations analogues ont été faites pour les ions négatifs polyphényles qui montrent une structure vibrationnelle plus nette (et un indice de liaison centrale plus élevé) que la molécule correspondante [HOY COM.]. Cependant si nous admettons, comme le suggèrent les résultats expérimentaux, que l'état triplet inférieur est plan, alors on peut comprendre, en conséquence du principe de FRANCK-CONDON, que la transition à partir du triplet inférieur (ou du singulet excité S_1) est structurée, tandis que les transitions à partir de S_0 donnent des bandes larges comme c'est le cas pour l'absorption SS. Ceci est corroboré par la non-observation de maximum dans l'absorption directe $T_1 \leftarrow S_0$ [EVA57] et par la structure vibrationnelle pratiquement absente du spectre d'excitation de la phosphorescence [MAR67].

SUZUKI [SUZ67] a appliqué la méthode PARISER-PARR à différents modèles d'angle θ , utilisant pour cela plusieurs valeurs pour l'intégrale de résonance de coeur de la liaison centrale. Aucun résultat concernant les triplets supérieurs n'a été publié jusqu'ici. IGUCHI a seulement calculé quelques triplets de faible énergie [IGU57]. Nous avons donc repris le modèle plan justifié par les remarques précédentes pour l'état triplet T_1 . Le calcul PPP effectué (chapitre III) avec, comme pour les polyacènes, une interaction de configuration étendue à toutes les $1/S_0$ et toutes les $1/T_1$, prévoit une seule bande intense à 3,44 eV. L'attribution à la seule bande forte observée à 3,35 eV est évidente. Par contre, pour les bandes faibles qui semblent dues à deux transitions électroniques, le calcul n'offre qu'une seule autre transition permise vers le ${}^3B_{1g}$ à 1,72 eV qui puisse correspondre à l'une des deux transitions. Etant donné la faible force d'oscillateur observée de ces bandes visibles, il est possible que la transition la plus faible, dont la 0-0 est à 1,81 eV, corresponde à la transition interdite vers le ${}^3A_g^+$.



Quatre états triplets non observés sont prévus par le calcul entre l'état triplet T_1 et l'état singulet S_1 (tableau 43). Ces derniers sont séparés par 1,32 eV, d'après les bandes 0-0 observées en luminescence, à 2,83 eV et 4,15 eV.

Tableau 43. Etats triplets inférieurs calculés et observés avec le biphényle.

Calcul			Observé		
	eV	f		eV	f
${}^3B_{3\bar{U}}^+$	0				
${}^3A_{\bar{g}}^+$	0,70				
${}^3B_{1\bar{g}}^+$	1,13				
${}^3B_{2\bar{U}}^+$	1,13				
${}^3B_{3\bar{U}}^+$	1,33				
${}^3A_{\bar{g}}^+$	1,41		?	(1,81 $\approx$ 0,01)	
${}^3B_{2\bar{U}}^+$	1,64				
${}^3B_{1\bar{g}}^+$	1,72	0,002	?	(2,56 $\approx$ 0,01)	
${}^3B_{3\bar{U}}^+$	2,71				
${}^3B_{1\bar{g}}^+$	2,91				
${}^3B_{2\bar{U}}^+$	2,93				
${}^3A_{\bar{g}}^+$	3,29				
${}^3A_{\bar{g}}^+$	3,44	0,59		3,35 $\sim$ 0,5	
${}^3B_{3\bar{U}}^+$	4,04				
${}^3B_{2\bar{U}}^+$	4,15				
${}^3A_{\bar{g}}^+$	4,29	0,017			

L'attribution à l'autre transition vers l'état ${}^3B_{1g}$, interdite seulement par la règle des signes, est également possible mais sans doute moins probable car l'écart en énergie avec la bande intense A_g est plus grand et favorise donc moins le couplage permettant à une transition interdite d'acquérir une intensité appréciable.

Avec ces attributions qui restent à confirmer, une polarisation selon le grand axe de la molécule est prévue pour la bande forte à $3700 \text{ \AA}$ et une polarisation selon l'axe court pour la bande à $4840 \text{ \AA}$. Une bande faible due au premier niveau 3A_g devrait également être observable dans l'infra-rouge.

C. BENZENE

1) Transitions permises

L'absorption TT du benzène a fait l'objet de plusieurs recherches infructueuses. Dès les premiers travaux systématiques, l'absence inexplicable de bande TT de tous les composés aromatiques et dérivés à un seul cycle a été notée. McCURE [MCC51] avait étudié le benzène, l'aniline et le phénol. CRAIG et ROSS [CRA54] avaient recherché sous des conditions variées l'absorption TT du benzène, de l'hexaméthylbenzène, du biphenyle et de la pyridine. Ils concluent que l'explication la plus probable de leur échec est que les composés benzénoïdes ont une forte bande TT vers $2537 \text{ \AA}$ masquant l'excitation. PORTER et WINDSOR [POR58] confirment l'absence de bande TT du benzène dans plusieurs solvants avec des concentrations de 10^{-1} à 10^{-6} M/l et, après avoir écarté l'explication par la photolyse, indiquent seulement la contradiction avec les prévisions théoriques. Nos tentatives infructueuses de mesure de la dépopulation de l'état fondamental montrent que c'est seulement la difficulté d'exciter le benzène qui est responsable de l'absence apparente d'absorption TT.

Le seul niveau triplet connu du benzène restera donc le T_1 jusqu'en 1965 où un autre triplet est observé par COLSON et BERNSTEIN [COL65] par absorption $T \leftarrow S_0$. En 1966, GODFREY et PORTER [GOD66] observent à 77°K un fond continu d'absorption transitoire d'intensité croissante jusqu'à 2400 Å, dont le déclin, mesuré à 3100 Å, est voisin de celui de la phosphorescence. Ils l'attribuent à la seule transition permise ${}^3E_{2g} \leftarrow {}^3B_{1u}$ prévue par PARISER [PAR56] à 2600 Å avec une intensité considérable : $f = 0,8$. Une absorption dans cette région est confirmée par ZHURAVLYENA [ZHU68].

L'énergie dissipée dans notre montage est comparable à celle que GODFREY et PORTER utilisèrent, mais leur réflecteur, constitué d'un cylindre diffusant de grandes dimensions, est moins efficace que notre double ellipse d'aluminium poli. Il est donc compréhensible qu'ils n'aient pas pu observer la bande 4300 Å que nous rapportons.

L'intensité estimée de cette bande 4300 Å - ϵ_T de 10^{+3} à 10^{+4} l $m^{-1}cm^{-1}$ - correspondrait à une force d'oscillateur de 10^{-2} à 10^{-1} , c'est-à-dire une transition permise peu intense. Il ne nous a pas été possible d'estimer une valeur pour le fond continu d'absorption TT dans l'UV. GODFREY et PORTER indiquent une valeur minimum de 1350 à 2527 Å, basée sur une dépopulation maximum supposée de 6,5 %. D'après nos résultats, la dépopulation réelle dans leur expérience devait être très inférieure, c'est-à-dire leur ϵ_T minimum très supérieur. Il paraît certain que la transition TT ultraviolette est plus intense que la bande 4300 Å.

L'attribution de GODFREY et PORTER ne permet pas d'attribuer la nouvelle bande 4300 Å à une transition permise. Aussi avons-nous d'abord renoncé à leur conclusion et préféré attribuer cette bande à la première transition permise [AST69], malgré le décalage de 2 eV entre la valeur de PARISER (4,76 eV) et la bande 4300 Å (2,88 eV). En effet, le calcul de PARISER, limité à une interaction des configurations monoexcitées par rapport à S_0 , pouvait rendre assez mal compte des états supérieurs.

Des calculs plus récents ont montré que les niveaux E_{2g} sont particulièrement sensibles à l'interaction de configurations. Le calcul ab initio fait par BUENKER et coll. [BUE68] avec des fonctions gaussiennes, en considérant seulement les électrons π du benzène hexagonal et en pratiquant une interaction totale pour les singulets et les triplets, montre en effet que l'état $^1E_{2g}^+$ se trouve en deuxième position. L'état $^3E_{2g}^-$ n'est pas donné. Ce calcul ab initio rend médiocrement compte de la réalité en ce qui concerne l'énergie des états, mais montre que l'ordre des états du benzène n'est pas encore certain pour les symétries E_{2g} . La sensibilité des états E_{2g} à l'I.C. a également été montrée par KENTSKY [JOR69].

Une autre interprétation correspondant plus directement aux valeurs du calcul de PARISER a été donnée par BIRKS [BIR69] et, indépendamment, par de BRUIJN [COMM.]. La bande 4300 Å serait due au niveau E_{2g}^+ , l'absorption de GODFREY et PORTER au niveau E_{2g}^- . La difficulté est alors d'expliquer l'intensité de la bande 4300 Å. Dans le benzène, un exemple de transition interdite par la règle des signes de PARISER est fourni par la transition $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_{1g}$. Elle est très faible : $f = 0,001$ ($\epsilon_{S\max} = 280$ à $113^\circ K$, avec $\Delta\nu = 180 \text{ cm}^{-1}$). Une force d'oscillateur comparable pour la transition TT en question, dont les bandes sont plus larges, donnerait un $\epsilon_{T\max}$ encore inférieur, donc très en dessous de la valeur estimée.

Pour tenter de réduire l'alternative posée par les deux attributions de la bande 4300 Å, on a cherché à obtenir une "bonne" valeur calculée de l'énergie des triplets supérieurs.

Les calculs avec interaction complète des configurations π excitées (Chap.III) apportent des éléments nouveaux. Nous notons ici trois points importants :

- il existe un deuxième état $^3E_{2g}^-$ non calculé par PARISER et situé à environ 2 eV au-dessus du premier état de cette symétrie.

- la force d'oscillateur de la première transition permise est trouvée être 10 fois plus faible que celle calculée par PARISER : $f = (0,05 + 0,03) = 0,08$ au lieu de 0,8 tandis que la deuxième transition permise est très intense : $f = 1,08$.

- l'énergie de l'ensemble des transitions TT est peu modifiée par l'extension de l'I.C. alors que l'énergie de T_1 par rapport à S_0 diminue de plus d'un eV.

Ces résultats ne permettent pas de trancher avec certitude entre les deux attributions. L'expérience montre bien deux régions d'absorption TT, l'une d'intensité moyenne, l'autre plus intense et située à environ 2 eV au-dessus. Mais la valeur absolue de l'énergie des niveaux $E_{2\bar{g}}$ au-dessus de T_1 reste, malgré l'I.C. complète, plus élevée de 2 eV que la bande 4300 Å. Cet écart, inadmissible eu égard aux résultats obtenus avec les polyacènes, est peut-être dû à un choix inadéquat des paramètres empiriques, se traduisant par le fait que, contrairement aux calculs de BUENKER et KENTSKY, l'énergie de la transition ${}^3E_{2\bar{g}} \leftarrow {}^3B_{1u}$ est presque inchangée par les grandes I.C. (figure 26). Un certain choix de paramètres empiriques ne peut être justifié que par les résultats, et c'est le cas, comme on l'a vu plus haut, pour les polyacènes. Pour le benzène, les valeurs expérimentales précises de l'énergie des états triplets supérieurs manquent pour justifier notre calcul. Il n'était pas possible, ni dans l'esprit de ce travail, d'entreprendre une étude de l'influence des différents paramètres dans le cas d'une seule molécule. Il semblerait plus intéressant de reprendre l'ensemble des calculs au moyen de méthodes tenant compte de l'interaction d'un plus grand nombre d'électrons. Ces méthodes et les moyens de traiter numériquement le cas des grosses molécules sont en cours d'étude.

Enfin, un dernier argument est fourni par la continuité dans la série des aromatiques à 1,2,3,4 et 5 cycles. Nous reprendrons pour cela la conception de PLATT dans laquelle les différents systèmes d'électrons de ces molécules ne diffèrent, en première approximation, que par le nombre d'électrons et le diamètre du périmètre circulaire sur lequel ceux-ci évoluent. On peut s'attendre alors à une évolution régulière des énergies des niveaux homologues. On voit sur la figure 30, qui n'indique que les transitions les plus intenses, que le premier état ${}^3E_{2\bar{g}}$ correspondrait mieux à la bande 4300 Å qu'à l'absorption UV signalée par GODFREY et PORTER vers 9 eV.

La figure 31 montre, pour les deux attributions discutées, ce que pourrait être la correspondance des états B_{1g} , A_g et E_{2g} observables par absorption TT.

Bien que cette dernière figure tende à confirmer notre première attribution, une conclusion certaine n'est pas encore possible, et d'autres résultats expérimentaux sont nécessaires. En particulier, l'existence d'une transition faible dans le visible attribuable à ${}^3E_{2g} \leftarrow {}^3B_{1g}$ serait un argument déterminant. Un tel résultat ne pourra être obtenu que lorsque l'on pourra dépeupler de manière appréciable l'état fondamental S_0 du benzène.

2) Niveaux triplets inférieurs du benzène

D'après l'ensemble des calculs, on peut prévoir entre les états ${}^3B_{1u}$ et ${}^3E_{2g}$ la présence des trois états : ${}^3E_{1u}$, ${}^3B_{2u}$ et ${}^3E_{2g}$. Seul un niveau a été observé par COLSON et BERNSTEIN [COL65] [COL66] à 4,5 eV et attribué à ${}^3E_{1u}$. Deux indications récentes ont été obtenues grâce à la spectroscopie par électrons. COMPTON et coll. [COM68] observent une bande à 5,4 eV et un épaulement à 4,7 eV qu'ils attribuent à deux états triplets. DOERING [DOE69] pense distinguer également trois états triplets à 3,9 , 4,7 et 5,6 eV et trois singulets à 5,0 , 6,2 et 6,9 eV, en utilisant différents angles de diffusion et des énergies incidentes faibles (de 13 à 20 eV). Les valeurs trouvées pour les triplets confirment l'observation de COLSON et BERNSTEIN et placent un nouvel état triplet 1,7 eV au-dessus de T_1 . Cet état est probablement le ${}^3B_{2u}$ que le calcul H place à 1,72 eV. (cf fig.26).

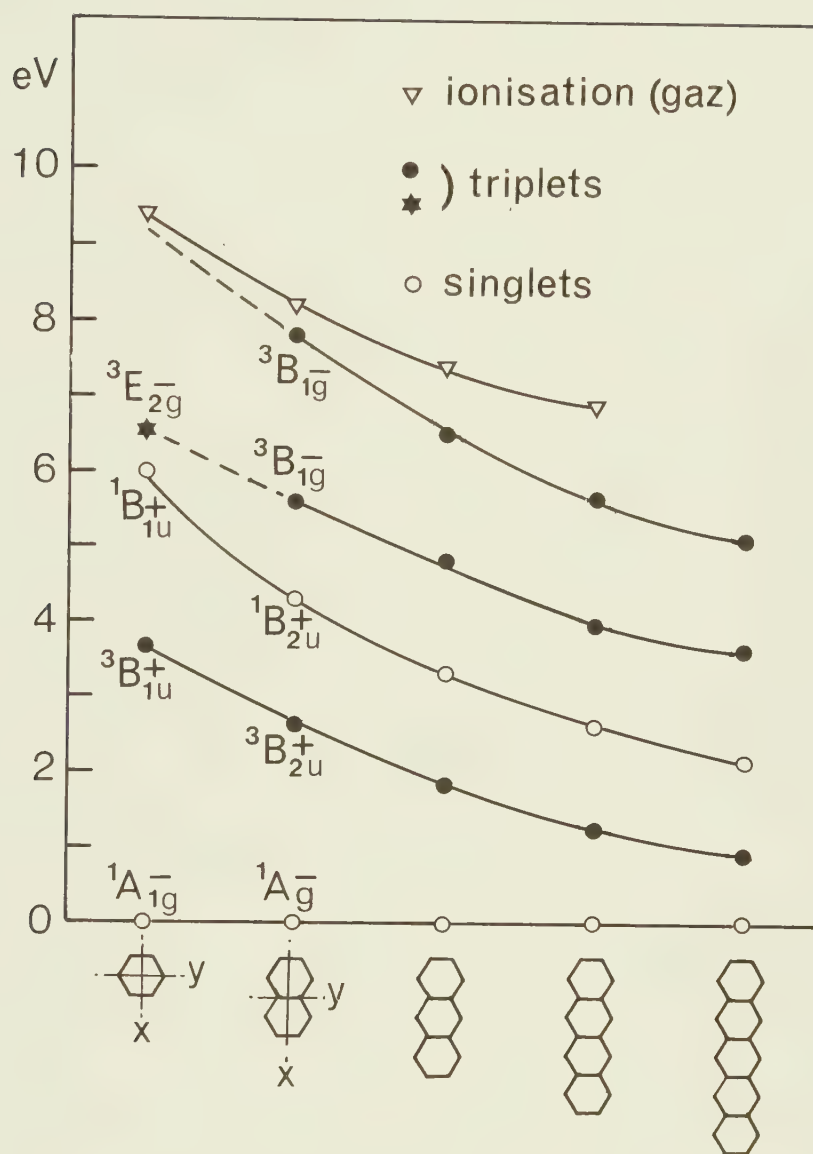


Fig. 30 Niveaux triplets observés des polyacènes.
La première transition singulet permise
et l'énergie d'ionisation sont montrées
pour comparaison.
Etat de référence : S_0

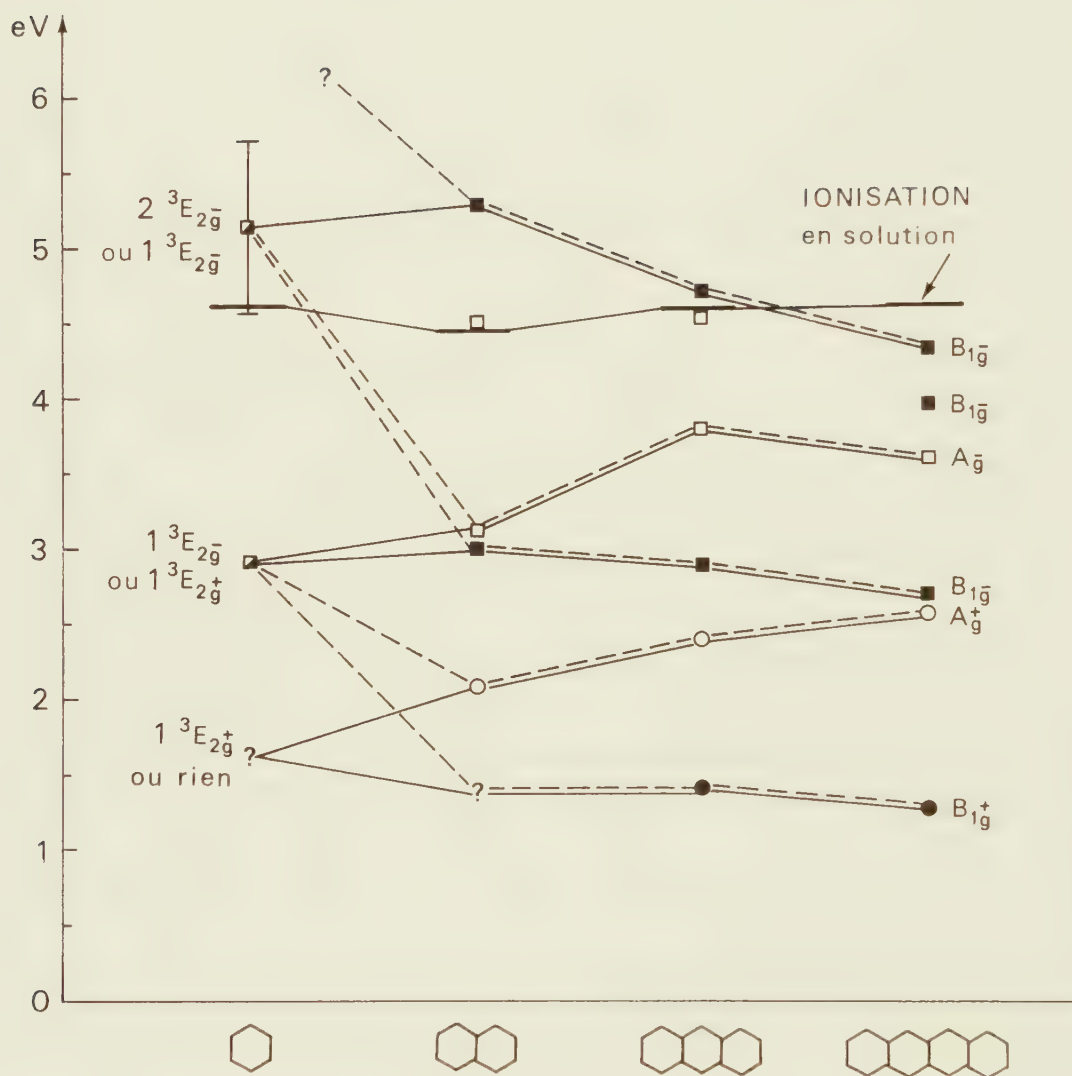


Figure 31 - Etats triplets observés par absorption TT et correspondance suivant les deux attributions discutées pour le benzène.

Etat de référence : T_1 à 0eV.

Les énergies d'ionisation sont estimées à partir des valeurs mesurées à l'état gazeux [WAC64] [WAT62] [GUT] par diminution de 1eV pour tenir compte de l'effet de solvant [VER64].

— : attribution 1; ---- : attribution 2

CONCLUSION

On a montré qu'une technique améliorée d'excitation optique permet d'observer de nouvelles transitions entre états triplets de molécules organiques et que le spectre complet d'absorption triplet-triplet des polyacènes peut être obtenu. Le calcul des états triplets supérieurs a été fait selon la méthode semi-empirique PARISER-PARR-POPLE, en établissant d'abord le triplet inférieur autocohérent selon le formalisme de ROOTHAAN, puis en pratiquant une interaction des configurations π étendue à de nombreuses configurations di-excitées par rapport à la configuration fondamentale S_0 et/ou par rapport à la configuration du triplet inférieur. Dans le cas du benzène, on utilise la fonction d'onde autocohérente du singulet fondamental et on effectue une interaction complète des configurations π triplets. On peut ainsi prévoir les états triplets supérieurs et les forces d'oscillateur des transitions vers ces états pour les hydrocarbures aromatiques à 1, 2, 3 et 4 cycles benzéniques.

Le spectre d'absorption triplet-triplet des polyacènes montre des transitions nouvelles qui ont été identifiées. Dans l'infrarouge des bandes faibles correspondent aux états ${}^3B_{1g}^+$, dans le visible les bandes moyennes correspondent aux états ${}^3A_g^+$, et dans l'ultraviolet les bandes très intenses correspondent à une deuxième série d'états ${}^B1_g^-$. Certains de ces états ${}^B1_g^-$ sont auto-ionisés ou super-excités. Le spectre d'absorption TT du biphenyle a été obtenu et interprété au moyen de trois transitions électroniques. Avec le benzène, une nouvelle bande d'absorption TT est observée dans le visible. Sur la base des résultats actuels, deux hypothèses peuvent être avancées pour les états ${}^3E_{2g}^-$. La conclusion doit attendre de nouveaux résultats expérimentaux.

Dans l'ensemble, et malgré l'énergie élevée des états triplets considérés (jusqu'à 9 eV au-dessus de l'état singulet fondamental), on peut conclure que l'interprétation des spectres d'absorption triplet-triplet est possible au moyen d'une théorie ne tenant

explicitement compte que des seuls électrons π . La connaissance des états électroniques triplets pour les polyacènes est maintenant au moins égale à celle des états singulets, et même supérieure si l'on considère le nombre d'états électroniques observés. Toutefois, l'imprécision sur les valeurs calculées est encore élevée. Elle est de l'ordre de 1 eV pour les états très excités. Cependant, elle peut paraître au contraire assez modérée en regard des approximations faites, en particulier dans le choix d'un potentiel de coeur constant.

Cette étude ouvre la voie à de nouveaux travaux expérimentaux et théoriques. D'une part, des bandes d'absorption triplet-triplet faibles restent à découvrir pour d'autres types de molécules. Il serait intéressant de rechercher les cas favorables où les transitions interdites par symétrie spatiale pourraient être observées.

D'autre part, l'extension aux cas des grosses molécules des méthodes de calculs du type CNDO tenant compte d'un plus grand nombre d'électrons, devrait permettre d'améliorer la précision des prévisions des états supérieurs et d'obtenir des indications quantitatives sur la force d'oscillateur des transitions interdites dans le calcul PPP par la seule règle des signes.

Remerciements

Les résultats présentés ici sont extraits des travaux du groupe de Physique Moléculaire de l'Ecole Polytechnique. Que soient remerciés tous ceux qui ont rendu possible ou contribué à la formation de ce groupe.

Jean VIGNAL m'a accueilli dans son laboratoire. Monsieur TEISSIER du CROS m'a prodigué ses encouragements et ses conseils bienveillants. Monsieur Sydney LEACH a bien voulu suivre et critiquer ce travail.

Je remercie Raymond ASTIER et Jean-Marie LECLERCQ dont la collaboration dans les parties expérimentales et théorique a été déterminante. Les calculs PPP ont été faits sur les ordinateurs du C.I.R.C.E. au moyen du programme aimablement mis à notre disposition par MM. G. BESSIS et D. CHALVET.

Je remercie également Armand BOKOBZA et Claude LOTH pour leur aide dans l'exécution des mesures et Olivier de WITTE pour la conception des circuits électroniques.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux équipes de mécanique et d'électronique ainsi qu'au secrétariat. Madame RODRIGUEZ m'a apporté tout au long de ces années l'aide la plus efficace.

La D.G.R.S.T. et le C.N.R.S. ont contribué au financement de ces études.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE - JUSQU'AU DEBUT 1970 -

- A.C.ALBRECHT J.MOL.SPECTR. 6 84 -1961-
M.F.ALFIMOV ET COLL. OPT. SPECTRY 20 232 -1966-
A.ALMENNIGEN O.BASTIANSEN DET KGL NOR.VID.SEL.SKRIFT.4-1958-
R.ASTIER ET COLL. 20E REUNION SOC.CHIM.PHYS. PARIS -1969-
R.ASTIER A.BOKOBZA Y.H.MEYER J.CHEM.PHYS. 51 5174 -1969-
R.ASTIER Y.H.MEYER TRIPLET STATE CAMBR.UNI.PRESS 447 -1967-
R.ASTIER Y.H.MEYER CHEM.PHYS.LETTERS 3 399 -1969-
E.BECQUEREL ANN.CHIM.PHYS.SERIE 3 320 -1843-
E.BECQUEREL LA LUMIERE FIRMIN DIDOT -1867-
R.G.BENNETT P.J.MCCARTIN J.CHEM.PHYS. 44 1969 -1966-
R.BENSASSON COMMUNICATION PERSONNELLE
I.BERLMAN J.PHYS.CHEM. 74 3085 -1970-
E.R.BERNSTEIN S.D.COLSON J.CHEM.PHYS. 45 3873 -1966-
G.BESSIS O.CHALVET CENTRE MECANIQUE ONDUL. APPL. PARIS
J.B.BIRKS CHEM.PHYS.LETTERS 3 567 -1969-
J.B.BIRKS L.G.CHRISTOPHOROU R.H.HUEBNER NATURE 217 809 -1968-
L.A.BLACKWELL Y.KANDA H.SPONER J.CHEM.PHYS. 32 1465 -1960-
T.N.BOLOTNIKOVA T.M.NAUMOVA OPT.SPECTRY 23 206 -1967-
N.K.BRIDGE G.PORTER PROC.ROY.SOC.LONDON A244 259 -1958-
N.K.BRIDGE G.PORTER PROC.ROY.SOC.LONDON A244 276 -1958-
J.S.BRINEN J.CHEM.PHYS. 49 586 -1968-
J.S.BRINEN W.G.HODGSON J.CHEM.PHYS. 47 2946 -1967-
J.S.BRINEN M.K.ORLOFF J.CHEM.PHYS. 51 527 -1969-
J.S.BRINEN J.G.KOREN CHEM.PHYS.LETTERS 2 671 -1968-
R.J.BUENKER J.L.WHITTEN J.D.PETKE J.CHEM.PHYS. 49 2261-1968-
D.M.BURLAND G.CASTRO G.W.ROBINSON J.CHEM.PHYS. 52 4100 -1970-
K.H.BUSCHOW G.J.HOYTINK J.CHEM.PHYS. 40 2501 -1964-
K.D.CADOGAN A.C.ALBRECHT J.AM.CHEM.SOC. 76 1868 -1969-
V.CASCIOROLO CORDONNIER ALCHEMISTE DE BOLOGNE -1602-
A.K.CHIBISOV A.V.KARYAKIN OPT.SPECTRY 15 345 -1963-
E.CLAR AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE SPRINGER BERLIN-1952-
E.CLAR M.ZANDER CHEM.BER. 89 749 -1956-
P.A.CLARK J.L.RAGLE J.CHEM.PHYS. 46 4235 -1967-
S.D.COLSON E.R.BERNSTEIN J.CHEM.PHYS. 43 2661 -1965-
R.N.COMPTON ET COLL. J.CHEM.PHYS. 48 901 -1968-
D.P.CRAIG G.FISCHER PROC.CHEM.SOC. 176 -1964-
D.P.CRAIG G.FISHER TRANS.FARADAY SOC. 63 530 -1967-
D.P.CRAIG I.G.ROSS J.CHEM.SOC. 1589 -1954-
S.DE BRUIJN COMMUNICATION PERSONNELLE
S.DE BRUIJN THESE AMSTERDAM -1969-
R.L.DE GROOT G.J.HOYTINK J.CHEM.PHYS. 46 4523 -1967-
M.S.DE GROOT J.H.VAN DER WAALS MOL.PHYS. 6 545 -1963-
R.DELORME F.PERRIN J.PHYS.RADIUM 10 177 -1929-
J.DEWAR PROC.ROY.INST. 12 557 -1888-
J.DEWAR PROC.ROY.SOC.LONDON 43 1078 -1888-
O.DE WITTE Y.H.MEYER REV.PHYS.APPL. 1 109 -1966-
P.P.DIKUN ET COLL. ZH.EXPER.THEOR.FIZ. 21 150 -1951-
L.DHAR PROC.NAT.INST.SCI.INDIA 15 11 -1949-
J.P.DOERING J.CHEM.PHYS. 51 2866 -1969-
W.E.DONNATH J.CHEM.PHYS. 42 118 -1965-
F.DORR ET COLL. Z.NATURFORSCH. 17A 93 1962-
F.DUPUY G.NOUCCHI A.ROUSSET C.R.ACAD.SCI. 256 2976 -1963-
M.A.EL SAYED T.PAVLOPOULOS J.CHEM.PHYS. 39 834 -1963-
D.F.EVANS J.CHEM.SOC. 1351 -1957-
I.FISCHER-HJALMARS ARKIV FYSIK 21 123 -1962-

T.S.GODFREY G.PORTER TRANS.FARADAY SOC. 62 7 -1966-
 M.GOEPPERT-MAYER A.L.SKLAR J.CHEM.PHYS. 6 645 -1938-
 E.GOLDSTEIN PHYSIK Z. 11 430 -1910-
 E.GOLDSTEIN PHYSIK Z. 12 614 -1911-
 E.GOLDSTEIN PHYSIK Z. 13 577 -1912-
 L.GOODMAN J.R.HOYLAND J.CHEM.PHYS. 39 1068 -1963-
 J.P.GRIVET THESE D'ETAT ORSAY -1970-
 L.I.GROSSWEINER E.F.ZWICKER J.CHEM.PHYS. 34 1411 -1961-
 GUTMAN LYONS ORGANIC SEMI-CONDUCTORS JOHN WILEY 669
 S.G.HADLEY R.A.KELLER J.PHYS.CHEM. 73 4351 -1969-
 N.S.HAM K.RUEDENBERG J.CHEM.PHYS. 25 13 -1956-
 D.M.HANSON G.W.ROBINSON J.CHEM.PHYS. 43 4174 -1965-
 W.HEINZELMANN H.LABHART CHEM.PHYS.LETTERS 4 20 -1969-
 B.R.HENRY M.KASHA J.MOL.SPECTR. 26 536 -1968-
 B.R.HENRY M.KASHA J.CHEM.PHYS. 47 3319 -1967-
 J.W.HILPERN TRANS.FARADAY SOC. 61 605 -1965-
 R.M.HOCHSTRASSER S.K.LOWER J.CHEM.PHYS. 40 1041 -1964-
 R.M.HOCHSTRASSER A.P.MARCHETTI CHEM.PHYS.LETTERS 1 597 -1968-
 A.R.HORROCKS ET COLL. PHOTOCHEM.AND PHOTOBIOLOG. 6 21 -1967-
 G.J.HOYTINK PURE APPL.CHEM. 11 393 -1965-
 G.J.HOYTINK COMMUNICATION PERSONNELLE -1969-
 H.E.HUNZIGER CHEM.PHYS.LETTERS 3 504 -1969-
 C.A.HUTCHINSON JR B.W. MANGUM J.CHEM.PHYS. 29 952 -1958-
 C.A.HUTCHINSON JR B.W. MANGUM J.CHEM.PHYS. 34 908 -1961-
 K.IGUCHI J.PHYS.SOC.JAPAN 12 1250 -1957-
 A.JABLONSKI Z.PHYSIK 94 38 -1935-
 A.JABLONSKI NATURE 131 839 -1933-
 G.JACKSON G.PORTER PROC.ROY.SOC.LONDON A260 13 -1961-
 H.H.JAFFE M.ORCHIN THEORY AND APPLICATIONS UV SPECTR. -1962-
 G.R.JOHNSON M.C.SAUER J.CHEM.PHYS. 51 496 -1969-
 J.JORTNER DISCUSS. 20E REUNION STE CHIM.PHYS. PARIS -1969-
 Y.KANDA ET COLL. SPECTROCHIM.ACTA 17 1 -1961-
 Y.KANDA H.SPONER J.CHEM.PHYS. 28 798 -1958-
 V.KASCHE L.LINDQVIST PHOTOCHEM. PHOTOBIOLOG. 4 923 -1965-
 J.A.KATUL A.B.ZAHLAN J.CHEM.PHYS. 47 1012 -1967-
 D.R.KEARNS J.CHEM.PHYS. 36 1608 -1962-
 R.A.KELLER S.G.HADLEY J.CHEM.PHYS. 42 2382 -1965-
 R.E.KELLOGG N.C.WYETH J.CHEM.PHYS. 45 3156 -1966-
 R.E.KELLOGG J.CHEM.PHYS. 44 411 -1966-
 L.KLASINC U.SOMMER CHEM.PHYS.LETTERS 3 107 -1969-
 H.B.KLEVENS J.R.PLATT J.CHEM.PHYS. 17 470 -1949-
 H.LABHART HELVET.CHIM.ACTA 47 2279 -1964-
 E.LAFITTE G.NOUCHE C.R.ACAD.SCI. 248 2746 -1959-
 A.A.LAMOLA ET COLL. J.CHEM.PHYS. 42 1715 -1965-
 E.J.LAND PROGRESS IN REACTION KINETICS PERGAMON VOL.3
 E.J.LAND PROC.ROY.SOC.LONDON A305 457 -1968-
 D.LAVALLETTE C.R.ACAD.SCI. 266B 279 -1968-
 D.LAVALLETTE J.CHIM.PHYS. 66 1845 -1969-
 D.LAVALLETTE J.CHIM.PHYS. 66 1853 -1969-
 D.LAVALLETTE J.CHIM.PHYS. 66 1860 -1969-
 D.LAVALLETTE CHEM.PHYS.LETTERS 3 67 -1969-
 D.LAVALLETTE CHEM.PHYS.LETTERS 3 264 -1969-
 D.LAVALLETTE B.MUEL G.NOUCHE C.R.ACAD.SCI. 262B 1203 -1966-
 S.LEACH J.CHIM.PHYS. 55 714 -1958-
 S.LEACH E.MIGIRDICYAN CHEM.PHYS.LETTERS 1 21 -1967-
 J.M.LECLERCQ ECOLE POLYTECHNIQUE PARIS
 R.LEFEBVRE J.CHIM.PHYS. 54 168 -1957-
 V.L.LEVSHIN A.G.LAKTIONOV DOKL.AKAD.NAUK SSSR 103 61 -1955-
 G.N.LEWIS M.CALVIN J.AM.CHEM.SOC. 67 1232 -1945-
 G.N.LEWIS M.KASHA J.AM.CHEM.SOC. 66 2100 -1944-
 G.N.LEWIS M.KASHA J.AM.CHEM.SOC. 67 994 -1945-

G.N.LEWIS D.LIPKIN J.AM.CHEM.SOC. 64 2801 -1942-
 G.N.LEWIS T.MAGEL D.LIPKIN J.AM.CHEM.SOC. 64 1774 -1942-
 G.N.LEWIS D.LIPKIN T.MAGEL J.AM.CHEM.SOC. 63 3005 -1941-
 E.C.LIM J.D.LAPOSA J.M.H.YU J.MOL.SPECTR. 19 412 -1966-
 E.C.LIM G.W.SWENSON J.CHEM.PHYS. 39 2768 -1963-
 E.C.LIM ET COLL. J.CHEM.PHYS. 43 970 -1965-
 L.LINDQVIST ARKIV KEMI 16 79 -1960-
 L.LINDQVIST J.PHYS.CHEM. 67 1701 -1963-
 H.LINSCHITZ K.SARKANEN J.AM.CHEM.SOC. 80 4826 -1958-
 R.S.LIU J.R.EDMAN J.AM.CHEM.SOC. 91 1492 -1969-
 R.LIVINGSTON V.A.RYAN J.AM.CHEM.SOC. 75 2176 -1953-
 R.LIVINGSTON E.FUJIMORI J.AM.CHEM.SOC. 80 5610 -1958-
 H.C.LONGUET-HIGGINS J.A.POPLE PROC.PHYS.SOC. A68 591 -1955-
 R.LOPEZ-DELGADO THESE D'ETAT ORSAY -1969-
 P.LOUSTAUNEAU G.NOUCHI C.R.ACAD.SCI. 261 4693 -1965-
 S.K.LOWER M.A.EL-SAYED CHEM.REV. 66 199 -1966-
 P.G.LYKOS R.G.PARR J.CHEM.PHYS. 25 1301 -1956-
 P.G.LYKOS R.G.PARR J.CHEM.PHYS. 24 1166 -1956-
 A.P.MARCHETTI D.R.KEARNS J.AM.CHEM.SOC. 89 768 -1967-
 A.P.MARCHETTI D.R.KEARNS J.AM.CHEM.SOC. 89 5335 -1967-
 D.S.MCCLURE J.CHEM.PHYS. 17 905 -1949-
 D.S.MCCLURE J.CHEM.PHYS. 19 670 -1951-
 D.S.MCCLURE P.L.HANST. J.CHEM.PHYS. 23 1772 -1955-
 S.P.MCGLYNN T.AZUMI M.KASHA J.CHEM.PHYS. 40 507 -1964-
 S.P.MCGLYNN ET COLL.MOL.SPECTR.TRIplet STATE PRENTICEHALL-1969-
 S.P.MCGLYNN M.R.PADHYE M.KASHA J.CHEM.PHYS. 23 593 -1955-
 R.MCWEENY PROC.ROY.SOC. LONDON A237 355 -1956-
 T.MEDINGER F.WILKINSON TRANS FARADAY SOC. 61 620 -1965-
 W.H.MELHUISH J.CHEM.PHYS. 50 2779 -1969-
 E.MERKEL C.WIEGAND Z.NATURFORSCH. 38 93 -1948-
 Y.H.MEYER R.ASTIER J.PHYS. 24 1089 -1963-
 Y.H.MEYER R.ASTIER J.M.LECLERCQ CHEM.PHYS.LETTERS 4 587 -1970-
 E.MIGIRDICYAN J.CHIM.PHYS. 4 520 -1966-
 E.MIGIRDICYAN J.CHIM.PHYS. 4 535 -1966-
 E.MIGIRDICYAN BER.BUNSENSES.PHYS.CHEM. 72 344 -1968-
 W.MOFFITT J.CHEM.PHYS. 22 320 -1954-
 Y.V.NABOIKIN ET COLL. OPT.SPECTRY 16 298 -1964-
 Y.V.NABOIKIN ET COLL. OPT.SPECTRY 20 27 -1966-
 T.N.NAUMOVA V.I.GLJADKOVSKIJ OPT.SPECTRY 27 124 -1969-
 G.C.NIEMAN J.CHEM.PHYS. 50 1674 -1969-
 K.NIIRA J.CHEM.PHYS. 20 1498 -1952-
 M.NISHIKAWA M.C.SAUER J.CHEM.PHYS. 51 1 -1969-
 G.NOUCHI THESE D'ETAT BORDEAUX -1966-
 G.NOUCHI C.R.ACAD.SCI. 264B 152 -1967-
 G.NOUCHI C.R.ACAD.SCI. 262B 27 -1966-
 G.NOUCHI J.CHIM.PHYS. 66 548 -1969-
 G.NOUCHI J.CHIM.PHYS. 66 554 -1969-
 D.OLNESS H.SPONER J.CHEM.PHYS. 38 1779 -1963-
 K.ORLOFF J.CHEM.PHYS. 47 235 -1967-
 R.PARISER R.G.PARR J.CHEM.PHYS. 21 466 -1953-
 R.PARISER R.G.PARR J.CHEM.PHYS. 21 767 -1953-
 R.PARISER J.CHEM.PHYS. 24 250 -1956-
 R.G.PARR QUANT.THEORY MOL.ELECTRON.STRUCT. BENJAMIN N.Y.-1964-
 R.PARR D.CRAIG I.ROSS J.CHEM.PHYS. 18 1561 -1950-
 T.E.PEACOCK P.T.WILKINSON PROC.PHYS.SOC. 83 525 -1964-
 F.PERRIN ANN.PHYS.PARIS 12 169 -1929-
 J.R.PLATT J.CHEM.PHYS. 17 484 -1949-
 J.R.PLATT J.MOL.SPECTR. 9 288 -1962-
 R.L.PLATZMAN RAD.RES. 17 419 -1962-
 J.A.POPLE TRANS.FARADAY SOC. 49 1375 -1953-

J.A.POPLE PROC.PHYS.SOC. A68 81 -1955-
 J.A.POPLE R.K.NESBET J.CHEM.PHYS. 22 571 -1954-
 G.PORTER PROC.ROY.SOC.LONDON A200 284 -1950-
 G.PORTER M.W.WINDSOR J.CHEM.PHYS. 21 2088 -1953-
 G.PORTER M.W.WINDSOR DISCUSS.FARADAY SOC. 17 178 -1954-
 G.PORTER M.W.WINDSOR PROC.ROY.SOC.LONDON A245 238 -1958-
 G.PORTER F.WRIGHT TRANS.FARADAY SOC. 51 1205 -1955-
 G.PORTER M.R.WRIGHT J.CHIM.PHYS. 55 705 -1958-
 P.PRINGSHEIM H.VOGELS J.CHIM.PHYS. 33 345 -1936-
 I.A.RAMSAY I.H.MUNRO TRIPLET STATE CAMBRIDGE UNI.PRESS 415 -1967-
 I.A.RAMSAY I.H.MUNRO I.C.O.L. BUDAPEST PREPRINTS 2 34 -1966-
 C.C.ROOTHAAN REV.MOD.PHYS. 23 69 1951-
 C.C.ROOTHAAN REV.MOD.PHYS. 32 179 -1960-
 C.C.ROOTHAAN R.G.PARR J.CHEM.PHYS. 17 1001 -1949-
 C.C.ROOTHAAN R.S.MULLIKEN J.CHEM.PHYS. 16 118 -1948-
 I.G.ROSS J.OPT.SOC.AM. 44 40 -1954-
 A.SCHISCHLOVSKI S.VAVILOV PHYSIK Z.SOVIETUNION 5 379 -1934-
 G.C.SCHMIDT ANN.PHYSIK 58 103 -1896-
 E.SCHPOLSKII SOVIET PHYS.USB. 6 411 -1963-
 E.SCHPOLSKII ET COLL. DOKL.AKAD.NAUK SSSR 87 935 -1952-
 H.SCHULER G.ARNOLD Z.NATURFORSCH. A16 1091 -1961-
 J.M.SCHULMAN J.W.MOSKOWITZ J.CHEM.PHYS. 43 3287 -1965-
 P.A.SHAKHVERDOV OPT.SPECTRY 19 519 -1965-
 T.SHIDA I.HANAZAKI BULL.CHEM.SOC.JAP.43 646 -1970-
 H.E.SIMONS J.CHEM.PHYS. 40 3554 -1964-
 P.N.SKANCKE ACTA CHEMICA SCAND. 18 1671 -1964-
 A.L.SKLAR J.CHEM.PHYS. 5 669 -1937-
 A.L.SKLAR REV.MOD.PHYS. 14 232 -1942-
 C.P.SNOW C.B.ALLSOP TRANS.FARADAY SOC. 30 93 -1934-
 G.STOKES PHIL.TRANS. 143 463 -1852-
 L.E.SUTTON INTERATOMIC DISTANCES CHEM.SOC. LONDON -1958-
 H.SUZUKI BULL.CHEM.SOC.JAPAN 32 1340 -1959-
 H.SUZUKI ELECTRON.ABS.SPECTRA ACAD.PRESS 276 -1967-
 A.TERENIN ACTA PHYSICOCHEM.URSS 18 210 -1943-
 A.TERENIN ZH.FIZ.KHIM. 18 1 -1944-
 C.VERMEILH ET COLL. J.CHIM.PHYS. 596 -1964-
 I.VON KOWALSKI PHYSIK Z. 12 956 -1911-
 I.VON KOWALSKI PHYSIK Z. 15 322 -1914-
 M.E.WACKS J.CHEM.PHYS. 41 1661 -1964-
 P.J.WAGNER J.AM.CHEM.SOC. 89 2820 -1967-
 WATANABE ET COLL. J.QUANT.SPECTR.RAD.TRANSFER 2 369 -1962-
 S.J.WAWILOW W.L.LEWSHIN Z.PHYSIK 35 920 -1926-
 E.WIEDEMANN ANN.PHYSIK 34 446 -1888-
 M.W.WINDSOR J.R.NOVAK TRIPLET STATE CAMBR.UNI.PRESS 229 -1967-
 V.ZANKER E.MIETHKE Z.NATURFORSCH. 12A 385 -1957-
 V.ZANKER E.MIETHKE Z.PHYS.CHEM.FRANKFURT 12 13 -1957-
 V.ZANKER J.THIES Z.PHYS.CHEM.NEUE FOLGE 33 46 -1962-
 H.ZIMMERMANN N.JOOP Z.ELEKTROCHEM. 64 1215 -1960-
 T.S.ZHURAVLYEVA OPT.SPECTRY 25 389 -1968-

ANNEXE I

PUBLICATIONS SUR LES ETATS TRIPLETS SUPERIEURS PARUES JUSQU'AU 1.6.1970

BENZENE EXPERIENCE

- S.D.COLSON E.R.BERNSTEIN J.CHEM.PHYS. 43 2661 -1965-
E.R.BERNSTEIN S.D.COLSON J.CHEM.PHYS. 45 3873 -1966-
T.S.GODFREY G.PORTER TRANS.FARADAY SOC. 62 7 -1966-
R.N.COMPTON ET COLL. J.CHEM.PHYS. 48 901 -1968-
T.S.ZHURAVLYEVA OPT.SPECTRY 25 389 -1968-
R.ASTIER Y.H.MEYER CHEM.PHYS.LETTERS 3 399 -1969-
J.P.DOERING J.CHEM.PHYS. 51 2866 -1969-
T.N.NAUMOVA V.I.GLJADKOVSKIJ OPT.SPECTRY 27 124 -1969-

BENZENE CALCUL

- M.GOEPPERT-MAYER A.L.SKLAR J.CHEM.PHYS. 6 645 -1938-
C.C.ROOTHAAN R.S.MULLIKEN J.CHEM.PHYS. 16 118 -1948-
C.C.ROOTHAAN R.G.PARR J.CHEM.PHYS. 17 1001 -1949-
R.PARR D.CRAIG I.ROSS J.CHEM.PHYS. 18 1561 -1950-
K.NIIRA J.CHEM.PHYS. 20 1498 -1952-
J.A.POPLE PROC.PHYS.SOC. A68 81 -1955-
N.S.HAM K.RUEDENBERG J.CHEM.PHYS. 25 13 -1956-
R.PARISER J.CHEM.PHYS. 24 250 -1956-
D.R.KEARNS J.CHEM.PHYS. 36 1608 -1962-
H.E.SIMONS J.CHEM.PHYS. 40 3554 -1964-
W.E.DONNATH J.CHEM.PHYS. 42 118 -1965-
J.M.SCHULMAN J.W.MOSKOWITZ J.CHEM.PHYS. 43 3287 -1965-
P.A.CLARK J.L.RAGLE J.CHEM.PHYS. 46 4235 -1967-
R.J.BUENKER J.L.WHITTEN J.D.PETKE J.CHEM.PHYS. 49 2261-1968-
M.M.MESTECHKIN L.S.GUTYRYA OPT.SPECTRY 26 87 -1969-
A.B.SANNIGRAHI TETRAHEDRON 26 2489 -1970

BIPHENYLE EXPERIENCE

- G.PORTER M.W.WINDSOR PROC.ROY.SOC.LONDON A245 238 -1958-
E.J.LAND PROC.ROY.SOC.LONDON A305 457 -1968-
A.BREE R.ZWARICH MOL.CRYST.LIQ.CRYST. 5 369 -1969-
J.S.BRINEN M.K.ORLOFF J.CHEM.PHYS. 51 527 -1969-
W.HEINZELMANN H.LABHART CHEM.PHYS.LETTERS 4 20 -1969-
Y.H.MEYER R.ASTIER J.M.LECLERCQ CHEM.PHYS.LETTERS 4 587 -1970-

BIPHENYLE CALCUL

- K.IGUCHI J.PHYS.SOC.JAPAN 12 1250 -1957-
H.SUZUKI ELECTRON.ABS.SPECTRA ACAD.PRESS 276 -1967-
Y.H.MEYER R.ASTIER J.M.LECLERCQ CHEM.PHYS.LETTERS 4 587 -1970-

NAPHTALENE EXPERIENCE

- D.S.MCCLURE J.CHEM.PHYS. 19 670 -1951-
D.P.CRAIG I.G.ROSS J.CHEM.SOC. 1589 -1954-
G.PORTER M.W.WINDSOR DISCUSS.FARADAY SOC. 17 178 -1954-
G.PORTER F.WRIGHT TRANS.FARADAY SOC. 51 1205 -1955-
G.PORTER M.W.WINDSOR PROC.ROY.SOC.LONDON A245 238 -1958-
G.PORTER F.WILKINSON PROC.ROY. A264 1 -1961-
M.Z.HOFFMAN G.PORTER PROC.ROY.SOC.LONDON A268 46 -1962-
M.A.EL SAYED T.PAVLOPOULOS J.CHEM.PHYS. 39 834 -1963-
R.LOCHET G.NOUCHI J.PHYS. 24 765 -1963-

D.P.CRAIG G.FISCHER PROC.CHEM.SOC. 176 -1964-
 R.M.HOCHSTRASSER S.K.LOWER J.CHEM.PHYS. 40 1041 -1964-
 G.PORTER P.WEST PROC.ROY.SOC.LONDON 279A 302 -1964-
 S.ARAI L.DORFMAN J.PHYS.CHEM. 69 2239 -1965-
 R.A.KELLER S.G.HADLEY J.CHEM.PHYS. 42 2382 -1965-
 M.F.ALFIMOV ET COLL. OPT.SPECTRY 20 232 -1966-
 I.A.RAMSAY I.H.MUNRO I.C.O.L. BUDAPEST PREPRINTS 2 34 -1966-
 R.ASTIER Y.H.MEYER TRIPLET STATE CAMBR.UNI.PRESS 447 -1967-
 T.N.BOLOTNIKOVA T.M.NAUMOVA OPT.SPECTRY 23 206 -1967-
 J.S.BRINEN W.G.HODGSON J.CHEM.PHYS. 47 2946 -1967-
 D.P.CRAIG G.FISHER TRANS.FARADAY SOC. 63 530 -1967-
 K.B.EISENTHAL J.CHEM.PHYS. 46 3268 -1967-
 J.W.HUNT J.K.THOMAS J.CHEM.PHYS. 46 2954 -1967-
 R.N.COMPTON ET COLL. J.CHEM.PHYS. 48 901 -1968-
 A.S.GAEVSKII K.I.NELIPOVICH A.N.FAIDYSH OPT.SPECTRY 24 554-1968-
 E.J.LAND PROC.ROY.SOC.LONDON A305 457 -1968-
 D.LAVALLETTE C.R.ACAD.SCI. 266B 279 -1968-
 M.NICOL J.SOMEKH J.OPT.SOC.AM. 58 233 -1968-
 R.ASTIER ET COLL. 20E REUNION SOC.CHIM.PHYS. PARIS -1969-
 G.BRIEGLEB H.SCHUSTER W.HERRE CHEM.PHYS.LETTERS 4 53 -1969-
 J.S.BRINEN M.K.ORLOFF J.CHEM.PHYS. 51 527 -1969-
 H.E.HUNZIGER CHEM.PHYS.LETTERS 3 504 -1969-
 G.R.JOHNSON M.C.SAUER J.CHEM.PHYS. 51 496 -1969-
 D.LAVALLETTE CHEM.PHYS.LETTERS 3 67 -1969-
 D.LAVALLETTE J.CHIM.PHYS. 66 1853 -1969-
 D.LAVALLETTE J.CHIM.PHYS. 66 1860 -1969-
 W.H.MELHUISE J.CHEM.PHYS. 50 2779 -1969-
 T.N.NAUMOVA V.I.GLJADKOVSKIJ OPT.SPECTRY 27 124 -1969-
 M.NISHIKAWA M.C.SAUER J.CHEM.PHYS. 51 1 -1969-
 G.NOUCHI J.CHIM.PHYS. 66 554 -1969-

NAPHTALENE CALCUL

N.S.HAM K.RUEDENBERG J.CHEM.PHYS. 25 13 -1956-
 R.PARISER J.CHEM.PHYS. 24 250 -1956-
 D.R.KEARNS J.CHEM.PHYS. 36 1608 -1962-
 T.E.PEACOCK P.T.WILKINSON PROC.PHYS.SOC. 83 525 -1964-
 P.N.SKANCKE ACTA CHEMICA SCAND. 18 1671 -1964-
 G.NOUCHI C.R.ACAD.SCI. 262B 27 -1966-
 R.L.DE GROOT G.J.HOYTINK J.CHEM.PHYS. 46 4523 -1967-
 K.ORLOFF J.CHEM.PHYS. 47 235 -1967-
 D.LAVALLETTE J.CHIM.PHYS. 66 1845 -1969-
 G.NOUCHI J.CHIM.PHYS. 66 554 -1969-

1 METHYL-NAPHTALENE EXPERIENCE

G.PORTER F.WRIGHT TRANS.FARADAY SOC. 51 1205 -1955-
 G.PORTER M.W.WINDSOR PROC.ROY.SOC.LONDON A245 238 -1958-
 W.H.MELHUISE J.CHEM.PHYS. 50 2779 -1969-

2 METHYL-NAPHTALENE EXPERIENCE

W.H.MELHUISE J.CHEM.PHYS. 50 2779 -1969-

ANTHRACENE EXPERIENCE

D.S.MCCLURE J.CHEM.PHYS. 19 670 -1951-
 G.PORTER M.W.WINDSOR J.CHEM.PHYS. 21 2088 -1953-
 D.P.CRAIG I.G.ROSS J.CHEM.SOC. 1589 -1954-
 G.PORTER M.W.WINDSOR DISCUSS.FARADAY SOC. 17 178 -1954-
 G.PORTER F.WRIGHT TRANS.FARADAY SOC. 51 1205 -1955-
 G.PORTER M.W.WINDSOR PROC.ROY.SOC.LONDON A245 238 -1958-

M.Z.HOFFMAN G.PORTER PROC.ROY.SOC.LONDON A268 46 -1962-
 Y.H.MEYER R.ASTIER J.PHYS. 24 1089 -1963-
 R.M.HOCHSTRASSER S.K.LOWER J.CHEM.PHYS. 40 1041 -1964-
 G.PORTER P.WEST PROC.ROY.SOC.LONDON 279A 302 -1964-
 S.ARAI L.DORFMAN J.PHYS.CHEM. 69 2239 -1965-
 T.MEDINGER F.WILKINSON TRANS.FARADAY SOC. 61 620 -1965-
 U.WILD H.H.GUNTARD HELV.CHEM.ACTA 48 1843 -1965-
 A.BECKETT NATURE 211 410 -1966-
 R.E.KELLOGG J.CHEM.PHYS. 44 411 -1966-
 I.A.RAMSAY I.H.MUNRO I.C.O.L. BUDAPEST PREPRINTS 2 34 -1966-
 I.A.ZHMYREVA ET COLL. OPT. SPECTRY 20 162 -1966-
 R.ASTIER Y.H.MEYER TRIplet STATE CAMBR.UNI.PRESS 447 -1967-
 T.N.BOLOTNIKOVA T.M.NAUMOVA OPT.SPECTRY 23 206 -1967-
 J.W.HUNT J.K.THOMAS J.CHEM.PHYS. 46 2954 -1967-
 E.J.LAND PROC.ROY.SOC.LONDON A305 457 -1968-
 R.ASTIER ET COLL. 20E REUNION SOC.CHIM.PHYS. PARIS -1969-
 D.LAVALLETTE CHEM.PHYS.LETTERS 3 67 -1969-
 D.LAVALLETTE J.CHIMPHYS. 66 1853 -1969-
 D.LAVALLETTE J.CHIM.PHYS. 66 1860 -1969-
 G.NOUCHI J.CHIM.PHYS. 66 554 -1969-

ANTHRACENE CALCUL

N.S.HAM K.RUEDENBERG J.CHEM.PHYS. 25 13 -1956-
 R.PARISER J.CHEM.PHYS. 24 250 -1956-
 D.R.KEARNS J.CHEM.PHYS. 36 1608 -1962-
 T.E.PEACOCK P.T.WILKINSON PROC.PHYS.SOC. 83 525 -1964-
 G.NOUCHI C.R.ACAD.SCI. 262B 27 -1966-
 K.ORLOFF J.CHEM.PHYS. 47 235 -1967-
 D.LAVALLETTE J.CHIM.PHYS. 66 1845 -1969-
 G.NOUCHI J.CHIM.PHYS. 66 554 -1969-
 J.PANCIR R.ZAHRADNIK THEOR.CHIM.ACTA BERL. 14 426 -1969-

2 METHYL-ANTHRACENE EXPERIENCE

T.MEDINGER F.WILKINSON TRANS.FARADAY SOC. 61 620 -1965-
 R.G.BENNETT P.J.MCCARTIN J.CHEM.PHYS. 44 1969 -1966-

9 METHYL-ANTHRACENE EXPERIENCE

T.MEDINGER F.WILKINSON TRANS.FARADAY SOC. 61 620 -1965-

9,10 DIPHENYL-ANTHRACENE CALCUL

CHEN-HANSON TING CHEM.PHYS.LETTERS 1 335 -1967-

TETRACENE EXPERIENCE

G.PORTER M.W.WINDSOR DISCUSS.FARADAY SOC. 17 178 -1954-
 G.PORTER F.WRIGHT TRANS.FARADAY SOC. 51 1205 -1955-
 G.PORTER M.W.WINDSOR PROC.ROY.SOC.LONDON A245 238 -1958-
 L.P.GARY K.DE GROOT R.C.JARNAGIN J.CHEM.PHYS. 49 1577 -1968-
 R.ASTIER A.BOKOBZA Y.H.MEYER J.CHEM.PHYS. 51 5174 -1969-

TETRACENE CALCUL

N.S.HAM K.RUEDENBERG J.CHEM.PHYS. 25 13 -1956-
 R.PARISER J.CHEM.PHYS. 24 250 -1956-
 D.R.KEARNS J.CHEM.PHYS. 36 1608 -1962-
 T.E.PEACOCK P.T.WILKINSON PROC.PHYS.SOC. 83 525 -1964-
 G.NOUCHI C.R.ACAD.SCI. 262B 27 -1966-
 K.ORLOFF J.CHEM.PHYS. 47 235 -1967-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le 14 DECEMBRE 1970.

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

L. GAUTHIER

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

R. MALLET

